



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิที่เกิดขึ้น
ในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก

โดย
ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย

สิงหาคม 2549

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิที่เกิดขึ้น
ในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก

โดย
ทวิชัย อมรศักดิ์ชัย
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆

1

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ประจำปีงบประมาณ 2545 ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลที่ได้สนับสนุนงานวิจัยในรูปแบบของ สาธารณูปโภคต่าง ๆ และคณะวิทยาศาสตร์ที่ได้ให้การสนับสนุนในด้านสถานที่ และเครื่อง Atomic Force Microscope ผ่านโครงการความเป็นเลิศด้านยาง

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณนักศึกษาทุกท่านตั้งแต่ระดับปริญญาตรี โท และเอก ที่มีส่วนเกี่ยวข้องในโครงการ หรือโครงการวิจัย ที่ได้ช่วยให้แนวคิดต่าง ๆ บรรลุผลสำเร็จ โดยเฉพาะนายณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ และนางสาวศิริพรรณ จันทราสกุล และขอขอบคุณโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) สกว. ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนนายณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ นอกจากนี้ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ Professor Fumitaka Horii และ Associate Professor Hironori Kaji แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต ที่มีส่วนร่วมในการวิจัย และวิเคราะห์ผลทางด้าน solid-state ^{13}C NMR

สารบัญ

Executive Summary	i
กิตติกรรมประกาศ	ii
สารบัญรูป	iv
สารบัญตาราง	ix
คำย่อและสัญลักษณ์	x
บทคัดย่อ	xi
บทนำ	1
เส้นใยพอลิเอทิลีนมอดุลัสสูง	3
เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการสารละลาย	5
การประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง	6
เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการหลอมเหลว	8
โครงสร้างของงานวิจัย	10
การทดลอง	11
1. วัสดุ	11
2. การเตรียมแผ่นพอลิเอทิลีน	11
3. การเตรียมพอลิเอทิลีนผสม	11
4. การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตัวอย่าง	12
5. การศึกษาพฤติกรรมการดึงยึด	12
6. การศึกษาโครงสร้างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน	12
7. การวิเคราะห์โครงสร้างภายในด้วย AFM	13
8. การศึกษาตัวอย่างด้วย solid state ^{13}C NMR	13
9. การเตรียมเส้นใยต่อเนื่อง	13
10. การเตรียมพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต	14
11. การวัดสมบัติเชิงกลของเส้นใย	14
ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง	15
1. อิทธิพลของการทำให้เย็นตัวต่อความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีน	15
2. พฤติกรรม การดึงยึดของพอลิเอทิลีนที่อุณหภูมิสูง	18
3. ธรรมชาติในการเกิดตำหนิ	21
4. การศึกษาสมบัติในแต่ละตำแหน่งของตำหนิด้วยอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโกปี (AFM)	31
5. การศึกษาตัวอย่างที่ผ่านการดึงด้วย solid-state ^{13}C NMR	38
6. กลไกการเกิดตำหนิ และโครงสร้างของตำหนิ	52
7. การผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงแบบต่อเนื่อง	54
7.1 การสร้างอุปกรณ์ให้ความร้อนสำหรับการดึงเส้นใย	54
7.2. เส้นใยพอลิเอทิลีนจากพอลิเอทิลีนผสม	56
7.3. เส้นใยพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต	58
สรุปผลการทดลอง	66
เอกสารอ้างอิง	67

สารบัญรูป

รูปที่ 1	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง	1
รูปที่ 2	ลักษณะการวางตัวของเส้นใยพอลิเอทิลีนในผลึก.....	2
รูปที่ 3	แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของพอลิเอทิลีนจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว (ซ้าย) และโครงสร้างสเฟียรูไลต์ของพอลิเมอร์ที่พบในของแข็งทั่วไป (ขวา).....	3
รูปที่ 4	การเปลี่ยนแปลงการวางตัวของแกนสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อพอลิเมอร์ถูกยืดออก (ทิศการดึงอยู่ในแนวซ้าย-ขวา).....	3
รูปที่ 5	การเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสของพอลิเอทิลีนกับอัตราส่วนการดึงยืด	4
รูปที่ 6	ระดับการเรียงตัวของสายโซ่ และระดับการยืดออกของสายโซ่แบบต่าง ๆ.....	4
รูปที่ 7	ระดับการพันกันของสายโซ่ในของแข็งที่เกิดจากการตกผลึกของพอลิเมอร์หลอมเหลว และสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ	5
รูปที่ 8	แผนผังกระบวนการเจลสปinning เพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง.....	5
รูปที่ 9	สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงที่ผลิตจากกระบวนการเจลสปinning	6
รูปที่ 10	ความสัมพันธ์ระหว่างราคา และประสิทธิภาพของเส้นใยพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ	6
รูปที่ 11	ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง	7
รูปที่ 12	ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ยืด 7 เท่า (a) และ 8.3 เท่า (b) ของความยาวเริ่มต้น.....	9
รูปที่ 13	ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิเอทิลีน 3 เกรดที่ยืด (a) 35 เท่า, (b) 33 เท่า และ (c) 55 เท่า ของความยาวเริ่มต้น.....	9
รูปที่ 14	การเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสกับอัตราส่วนการดึงยืดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมทัลโลซีน	10
รูปที่ 15	ลักษณะ และขนาดของตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการดึงยืด	12
รูปที่ 16	การเตรียมตัวอย่างสำหรับการศึกษากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	13
รูปที่ 17	แผนภาพเครื่องมือเตรียมเส้นใยแบบต่อเนื่อง	14
รูปที่ 18	DSC thermograms ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ คือ เย็นตัวอย่างช้า ๆ (SC, n), เย็นตัวปานกลาง (M, ค) และเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q, จ). (a) เกรด 1600J, (b) เกรด 2208J, (c) เกรด 5000S, (d) เกรด 6200B.	16
รูปที่ 19	พฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนในขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิ 75°C ของพอลิเอทิลีน เกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการทำให้เย็นตัว 3 แบบ (a) เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q), (b) เย็นตัวปานกลาง (M) และ (c) เย็นตัวอย่างช้า ๆ.(SC)	19

รูปที่ 20	ตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่าของความยาวเริ่มต้น (ขวา) และภาพวาดลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้น (ซ้าย).....	21
รูปที่ 21	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง พอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วย อัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่า (a), 14 เท่า (b) และ 16 เท่า (c).....	22
รูปที่ 22	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง พอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วย อัตราส่วนการดึงยืด 25 เท่า (a), 26.3 เท่า (b) และ 28.5 เท่า (c).....	23
รูปที่ 23	ภาพ SEM แสดงตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วย อัตราส่วนการดึงยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) และ 28.5 เท่า (f).....	25
รูปที่ 24	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง พอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วย อัตราส่วนการดึงยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) and 28.5 เท่า (f).....	26
รูปที่ 25	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง พอลิเอทิลีนผสมระหว่างเกรด 6200B:2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q ใน อัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 15.5 เท่า (a), 17 เท่า (b), 18.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 17.3 เท่า (d), 21 เท่า (e) and 24.7 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูกดึงให้ยืด ออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 19 เท่า (g), 24.3 เท่า (h) and 26.5 เท่า (i).....	28
รูปที่ 26	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง พอลิเอทิลีนผสมระหว่างเกรด 6200B:1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q ใน อัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 18 เท่า (a), 20 เท่า (b), 22.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 20 เท่า (d), 23 เท่า (e) and 26.5 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูก ดึงให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 21.5 เท่า (g), 24.5 เท่า (h) and 28.5 เท่า (i).....	30
รูปที่ 27	ภาพ AFM ของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน.....	32
รูปที่ 28	กราฟ contact force ของยางธรรมชาติ (NR) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LLDPE) และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE).....	32

รูปที่ 29	ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 9 เท่า (ยังไม่เกิดตำหนิ) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะเหมือนกัน สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในแต่ละภาพของความสูงด้านซ้ายมือ34
รูปที่ 30	ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะแตกต่างกันอย่างมาก สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในบริเวณ band และ pocket ของตำหนิที่เห็นในภาพความสูงด้านซ้ายมือ35
รูปที่ 31	ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) จากหลาย ๆ บริเวณในตัวอย่าง เพื่อแสดงให้เห็นว่าสามารถสร้างภาพ force volume ขึ้นมาได้ในลักษณะเดียวกันกับที่แสดงในรูปที่ 3037
รูปที่ 32	^{13}C NMR สเปกตรัม ของพอลิเอทิลีนที่บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะให้ความเข้มของสัญญาณในแต่ละตำแหน่งแตกต่างกัน โดยสเปกตรัมด้านบนใช้โปรแกรมแบบ CP และด้านล่าง DP39
รูปที่ 33	(a) แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัมของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 9 (DPE9) 12 (DPE12) และ 16 เท่า (DPE16) บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์แบบ CP (b) ภาพขยายบริเวณฐานของสเปกตรัม40
รูปที่ 34	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 16 เท่า41
รูปที่ 35	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 16 เท่า41
รูปที่ 36	พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 16 เท่า42
รูปที่ 37	^{13}C DD/MAS NMR สเปกตรัมแบบ partially relaxed บันทึกด้วยพัลส์เดี่ยว 90 องศา (single pulse) ใช้ recycle delay เท่ากับ 0.5 วินาที และแยกด้วย Lorentzian curve ที่ตำแหน่ง 33.25 ppm สำหรับตัวอย่างที่มีอัตราส่วนการดึงยึด 9 (a) 12 (b) และ 16 เท่า (c)43
รูปที่ 38	การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 9 เท่า (บน) และ 16 เท่า (ล่าง)44

รูปที่ 39	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	45
รูปที่ 40	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	45
รูปที่ 41	พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	46
รูปที่ 42	การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	46
รูปที่ 43	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{1c} ที่ยาวที่สุดของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	49
รูปที่ 44	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{1c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	50
รูปที่ 45	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็น interfacial component ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	50
รูปที่ 46	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	51
รูปที่ 47	แบบจำลองการเกิดตำหนิในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (a) และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (b) แนวเส้นประ คือ แนวอ้างอิงบนตัวอย่าง ที่จะมีระยะเพิ่มขึ้นเมื่อตัวอย่างถูกยืดออก แนวเส้นขนาน คือ แนวไฟบริลที่เกิดขึ้น แถวกลางคือ จุดที่เริ่มเกิดตำหนิ แถวสุดท้าย แสดงการพัฒนาของตำหนิเมื่อตัวอย่างถูกยืดให้มีความยาวเพิ่มขึ้นอีก.....	53
รูปที่ 48	แสดงอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อน (บน) แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน (กลาง) และแบบร่องโลหะร้อนที่ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง ในลักษณะพร้อมใช้งาน (ล่าง)	55
รูปที่ 49	สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรดเดียว (○, ⊙) และพอลิเอทิลีนผสม (+)	57
รูปที่ 50	พฤติกรรมภายใต้แรงดึงของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ดีที่สุดที่ผลิตได้ในงานวิจัย (---) เปรียบเทียบกับเส้นใยพอลิเอทิลีนที่จำหน่ายในท้องตลาด (—)	58
รูปที่ 51	พฤติกรรมการดิงยัดของเส้นใย as-spun ของพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต.....	59
รูปที่ 52	สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิตที่มีอัตราส่วนการดิงยัดต่าง ๆ +: HDPE, □: HDPE + 1%เคลย์, △: HDPE + 3%เคลย์, ○: HDPE + 6%เคลย์.....	60

- รูปที่ 53 กราฟแสดงความแข็งแรงที่มอดูลัสต่าง ๆ ของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิตที่มีอัตราการจัดเรียงต่างกัน $\square$: HDPE, $\square$: HDPE + 1%เคลย์, $\triangle$: HDPE + 3%เคลย์, $\circ$: HDPE + 6%เคลย์61
- รูปที่ 54 กราฟระหว่างแรง และการยืดออกของเส้นใยพอลิเอทิลีน ($\bullet$, $\blacktriangle$) เทียบกับพอลิเอทิลีน - 6% เคลย์คอมพอสิต ($\circ$, $\triangle$) ที่มีอัตราการจัดเรียง 20X ($\blacktriangle$, $\triangle$) and 25X ($\bullet$, $\circ$)62
- รูปที่ 55 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนอนเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรด 5000S; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และพอลิเอทิลีน + 1% เคลย์ (c) $\lambda = 10$, (d) $\lambda = 25$62
- รูปที่ 56 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนอนเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน - 3% เคลย์; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และ (c) $\lambda = 30$, และพอลิเอทิลีน - 6% เคลย์ (d) $\lambda = 10$, (e) $\lambda = 25$. และ (f) $\lambda = 35$63
- รูปที่ 57 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยต่าง ๆ ที่ดึงไปที่อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุด (a) HDPE at $\lambda=25$, 1000X; (b) HDPE + 1%OMMT at $\lambda=25$, 2000X; (c) HDPE + 3%OMMT at $\lambda=30$, 2000X; (d) HDPE + 6%OMMT at $\lambda=35$, 2000X.....64
- รูปที่ 58 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดูลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง $\square$: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.....65
- รูปที่ 59 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดูลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ -55°C $\square$: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.....65

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	สมบัติทางทฤษฎี และค่าที่วัดได้จริงของเส้นใยพอลิเมอร์บางชนิด	2
ตารางที่ 2	พอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย	11
ตารางที่ 3	น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย	11
ตารางที่ 4	สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ	18
ตารางที่ 5	อัตราการดึงยึดสูงสุดของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ	20
ตารางที่ 6	ความชันของกราฟ contact force ที่ได้จากวัสดุต่าง ๆ ที่แสดงในรูปที่ 28	33
ตารางที่ 7	ความชันของกราฟ contact force และค่าแรงยึดติดสำหรับตำแหน่งต่าง ๆ ของพื้นผิว หรือตำแหน่งที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน 6200B ที่ดึงยึด 9 เท่า และ 16 เท่า	33
ตารางที่ 8	ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึดต่าง ๆ	47
ตารางที่ 9	ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึดต่าง ๆ	47
ตารางที่ 10	ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด KM490K ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึดต่าง ๆ	48
ตารางที่ 11	สมบัติเชิงกลสูงสุดของเส้นใยพอลิเอทิลีนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องที่ทำนายได้	66

คำย่อและสัญลักษณ์

AFM	Atomic Force Microscopy
^{13}C NMR	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
CP	Cross polarisation
DP	Direct polarisation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
GPa	Giga Pascal
HDPE	High Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MAS	Magic angle spinning
MPa	Mega Pascal
MW	Molecular weight
OMMT	Organically Modified Montmorillonite
PE	Polyethylene
ppm	part per million
SEBS	Styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer
SEM	Scanning Electron Microscope
T_{1c}	Longitudinal or spin-lattice relaxation time
T_{2c}	Transverse or spin-spin relaxation time
XRD	X-ray diffraction
λ	Draw ratio
E	Modulus
σ	Tensile strength
μm	micrometer
μs	microsecond

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ เป็นความพยายามที่จะเพิ่มประโยชน์การใช้งานพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงในการผลิตเส้นใยที่มีสมบัติเชิงกล หรือความแข็งแรงสูง ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว การดึงพอลิเอทิลีนให้เป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรงสูงนั้นถูกจำกัดด้วยการเกิดตำหนิขึ้นในโครงสร้างของเส้นใย ตำหนิเหล่านี้ นอกจากจะจำกัดการดึงอัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดแล้ว ยังจำกัดความแข็งแรงของเส้นใยได้อีกด้วย ดังนั้นหากสามารถเข้าใจการเกิดตำหนิในเส้นใยได้ อาจนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ในการผลิตเส้นใยให้มีความแข็งแรงสูงขึ้นกว่าเดิมได้ ตำหนิที่กล่าวถึงนี้ เป็นตำหนิขนาดใหญ่ซึ่งสามารถสังเกตเห็นภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในตัวอย่างที่ผ่านการกัดด้วยกรด แนวทางในการวิจัยของโครงการเริ่มจากการศึกษาธรรมชาติของตำหนิเหล่านี้ ในตัวอย่างพอลิเอทิลีนบางเกรดจากแหล่งผลิตภายในประเทศ โดยตัวอย่างเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน จากการศึกษาพบว่า ตำหนิดังกล่าวนี้เกิดขึ้นในทุกตัวอย่างพอลิเอทิลีน โดยพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเกิดตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยืดไม่สูงมาก และอัตราส่วนการดึงยืดที่เริ่มเกิดตำหนินี้ จะเลื่อนไปที่ค่าสูงขึ้นเมื่อพอลิเอทิลีนมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง โดยตำหนิที่เกิดขึ้นในทุก ๆ ตัวอย่างจะมีลักษณะที่คล้ายกัน คือ ประกอบด้วยแถบที่วางตัวตั้งฉากกับทิศของการดึงหรือแกนของเส้นใย สลับกับช่องที่ถูกกรัดกัดออกไป เมื่อเริ่มเกิดตำหนิ ระยะระหว่างแถบที่วางตัวตั้งฉากนี้จะมีค่าที่เท่ากันในทุก ๆ ตัวอย่างที่ประมาณ 4-5 ไมครอน เมื่อตัวอย่างถูกดึงออกให้มีความยาวเพิ่มขึ้น พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระยะระหว่างแถบนี้เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น ระยะระหว่างแถบจะค่อนข้างคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลง หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อตัวอย่างถูกยืดออกให้มีความยาวเพิ่มขึ้น ผลจากการศึกษาโครงสร้างด้วย Atomic Force Microscope (AFM) โดยพหุติกรรมเชิงกลในแต่ละพื้นที่ของตำหนิ ทำให้เชื่อได้ว่า บริเวณแถบนั้น เป็นบริเวณที่ถูกยืดน้อยกว่าบริเวณช่องระหว่างแถบ ในการศึกษาพหุติกรรมของโมเลกุลโดยเฉลี่ยด้วย solid state ^{13}C -NMR โดยการวัด relaxation time ของอะตอมคาร์บอนในบริเวณต่าง ๆ พบว่า สามารถแยกชนิดของคาร์บอนได้ถึงอย่างน้อย 7-8 ชนิด ขึ้นกับอัตราส่วนการดึงยืด โดยในการนี้พบว่ามีองค์ประกอบใหม่ที่ยังไม่เคยมีการรายงาน และได้เสนอว่าเป็นส่วนของสายโซ่ที่ถูกดึงออกให้ตึง และพาดผ่านบริเวณที่ไม่เป็นผลึก นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักสูง จะมี longitudinal relaxation time ของโมเลกุลในผลึกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อตัวอย่างถูกดึงยืด ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงมา จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นของ longitudinal relaxation time ต่ำลงตามลำดับ ผลดังกล่าวนี้ ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างภายในของพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดนี้ ค่อนข้างซับซ้อนกว่าปกติมาก และโมเลกุลมีการตอบสนองโดยการเปลี่ยนแปลงตามแรงดึง เช่น โมเลกุลตึง หรือผลึกมีขนาดยาวขึ้น ได้แตกต่างกัน ซึ่งผลการทดลองต่าง ๆ ที่ได้ นำไปสร้างแบบจำลองการเกิดตำหนิ และได้นำความรู้ด้านกลไกนี้ ไปใช้ในการชะลอการเกิดตำหนิ โดยทดสอบด้วยการใช้พอลิเมอร์ผสมระหว่างน้ำหนักโมเลกุลสูง และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงอย่างต่อเนื่อง พบว่าพอลิเมอร์ผสมสามารถดึงยืดได้มากกว่าพอลิเมอร์เกรดใดเกรดหนึ่ง และได้เส้นใยที่ได้มีสมบัติเชิงกลสูงชันมาก นอกจากนี้แล้ว ยังได้ทดสอบการยับยั้งการเกิดตำหนิ โดยการใช้ออร์กาโนเคลย์ ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นบาง ใส่ลงไปในพอลิเอทิลีน เพื่อควบคุมพหุติกรรมการดึงยืด พบว่า สามารถเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืดได้อย่างมาก แนวโน้มของมอดูลัสยังคงเดิม แต่ได้ค่าสูงสุดเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นอย่างมากในการศึกษาโครงสร้างภายใน พบว่าเส้นใยที่มีออร์กาโนเคลย์เป็นองค์ประกอบนี้ ไม่เกิดตำหนิชนิดที่กล่าวถึงข้างต้น มีเพียงรอยแตกขนาดเล็กบ้างเท่านั้น การที่ตำหนิถูกยับยั้งไม่ให้เกิดขึ้นนี้ ทำให้เส้นใยยืดได้มากในระหว่างการทดสอบ ดังนั้น ความแข็งแรงที่วัดได้จึงสูงขึ้นอย่างมาก ได้มีการนำแนวทางในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเมอร์ผสมไปขยายผลต่อ โดยการผลิตคอมพอสิตสำหรับเป็นวัสดุกันกระสุน (ร่วมกับวัสดุอื่น) ซึ่งได้ผลดีเป็นที่น่าพอใจ

Abstract

This research project is an attempt to make more benefit on using high density polyethylene (HDPE) in making strong fiber. Generally, drawing of HDPE into strong fiber is limited by the formation of defect in the fiber. The defect not only limits the maximum draw ratio but also limits the strength of the fiber. In order to reduce, delay or even suppress the formation of this defect, it is essential to understand the nature of it and, if possible, formation mechanism. In this project, the nature of this defect was studied in some HDPEs of different molecular weights (MW) from local source. It was found that the defect was formed in all HDPEs studied at a certain draw ratio, depending on MW. The higher the MW, the lower the draw ratio at which defect was formed. The defect contains bands orienting perpendicular to drawing direction and etched pockets between bands. At the formation point, the bands separation is about 4-5 μm for all HDPEs. When the sample was further drawn, HDPE with higher MW would have larger separation while for the lower MW the separation remains roughly constant. AFM was used to study local mechanical properties of band and etched pocket. It is suggested that heterogeneous deformation had occurred and etched pocket is the area the material deformed more. Solid state ^{13}C -NMR was used to study average molecular dynamic of carbon atom in different regions in the sample. It was found that, by using relaxation times as criterions, 7-8 components can be separated depending upon draw ratio. A new component, which hasn't been reported, was found in this work. It is proposed that this component is composed of chains that are stretched taut and traverse non-crystalline region. In addition, it was also found that the longitudinal relaxation time of crystalline region in high MW HDPE increased sharply with increasing draw ratio. The change became less for lower MW. These results indicate a very complex structure of drawn HDPE. Molecules in HDPE with different MWs respond differently to drawing. This information was used to deduce the mechanism of defect formation. The deduced mechanism was tested by preparing continuous fiber from HDPE blend of high and low MWs. It was found that this HDPE blend could be drawn to higher maximum draw ratio than neat HDPEs. As a result, fiber with higher modulus and tensile strength was obtained. In addition, alternative method was used to suppress the defect formation in the fiber. This was achieved by incorporating of organoclay into HDPE. Composite fibers were drawn to much higher draw ratio than fiber from neat HDPE. Therefore fibers with higher modulus and tensile strength were obtained. The most striking feature is that tensile strength of the composite fiber is much higher than that of neat HDPE. The knowledge acquired from this project has been put to test by making a sufficient amount of high modulus and tensile strength polyethylene fibers for fabrication of bulletproof composite armour. The test was very satisfactory.

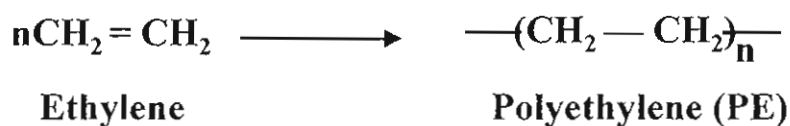
บทนำ

พอลิเอทิลีนเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่มีปริมาณการผลิต และการใช้สูงที่สุด สามารถผลิตได้ด้วยเทคโนโลยีที่ไม่สูงมาก ดังนั้นในแทบทุกประเทศที่มีอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จะสามารถผลิตพอลิเอทิลีนได้เอง รวมทั้งประเทศไทย ซึ่งมีโรงงานที่ผลิตพอลิเอทิลีนอย่างน้อย 3 โรง โดยทั่วไปแล้วการใช้งานพอลิเอทิลีนนั้น มีการใช้ในหลายรูปแบบ โดยมักจะเกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ราคาถูก มีปริมาณการใช้สูง ดังรูปที่ 1



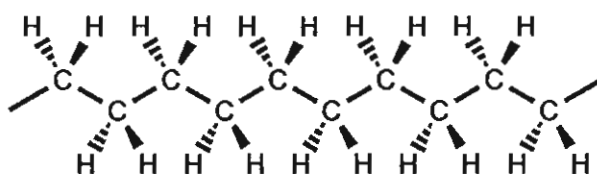
รูปที่ 1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

พอลิเอทิลีนผลิตจากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของแก๊สเอทิลีน ดังสมการ

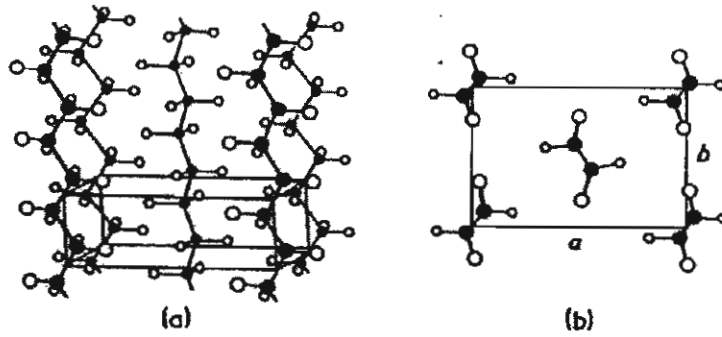


โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิต รวมทั้งการใช้มอนอเมอร์ร่วม ซึ่งอาจจะทำให้ได้ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ หรือ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น พอลิเอทิลีนเหล่านี้มีสมบัติเชิงกลแตกต่างกันไป และใช้ประโยชน์แตกต่างกัน ในโครงการวิจัยนี้ สนใจการใช้ประโยชน์พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ในรูปเส้นใย ซึ่งมีที่มาของความสนใจดังนี้

ธรรมชาติที่เป็นสายโซ่ตรง และมีความเป็นระเบียบสูงของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ทำให้โมเลกุลสามารถปรับตัวอยู่ในโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดเป็นรูปซิกแซก ดังรูป



ดังนั้นพอลิเอทิลีนจึงสามารถตกผลึกได้ง่าย และมีโครงสร้างผลึกดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลักษณะการวางตัวของเส้นโพลิเอทิลีนในผลึก

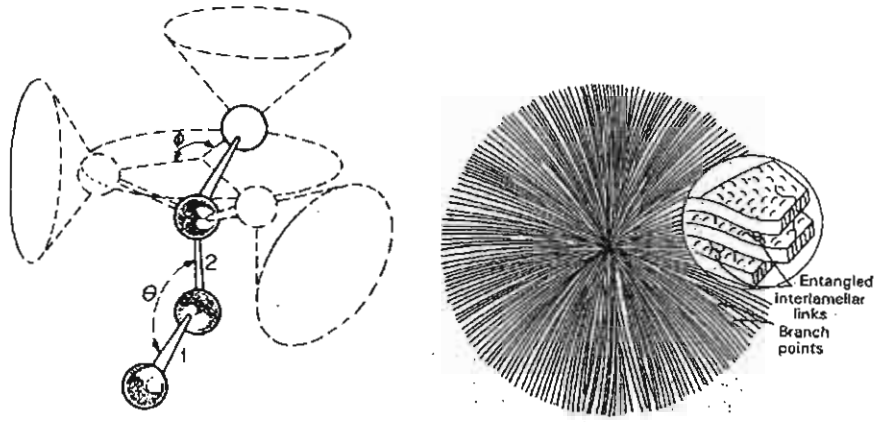
จากลักษณะของสายโซ่โพลิเอทิลีนในผลึกที่เรียงตัวขนานกัน ทำให้สามารถจินตนาการได้ง่ายว่า ผลึกจะมีสมบัติเชิงกลสูงมากในทิศทางขนานกับแกนโมเลกุล และถูกกำหนดด้วยสมบัติของพันธะโควาเลนต์ระหว่าง C-C และจำนวนสายโซ่ต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วย นักวิทยาศาสตร์สามารถคำนวณได้ว่า ผลึกโพลิเอทิลีนมีสมบัติเชิงกล (มอดุลัส (E_h) และความแข็งแรง (σ_h)) ทางทฤษฎีที่สูงมาก ดังแสดงเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ด้วยหลักการคำนวณแบบเดียวกันในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางทฤษฎี และค่าที่วัดได้จริงของเส้นโพลิเมอร์บางชนิด

ชนิดของเส้นใย	ความหนาแน่น (g/cm^3)	E_h (GPa)	σ_h (GPa)	E (GPa) จากเทคนิคขั้นสูง	σ (GPa) จากเทคนิคขั้นสูง
PE	0.96-0.97	182-340	27.4-31.9	158.8-200	3.3-5.0
i-PP	0.91	41.2-49.0	14.7-17.2	17.7-21.6	0.64-1.28
PET	1.38	122-137	24.5-28.4	19.4-24.7	1.19-1.28
Nylon-6	1.14	183-263	28.3-31.9	5.2-19	1.0-1.71
Aramid	1.45	182-200	24.5-28.4		
Carbon	1.77-1.96	1060	100	822	5.3

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าสมบัติเชิงกลทางทฤษฎีของโพลิเอทิลีน และพอลิเมอร์หลายชนิดมีค่าที่สูงมาก และอยู่ในระดับที่ไม่ต่างกันมาก แต่เส้นใยที่มีการใช้งานโดยทั่วไปนั้น มีสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่านี้มาก ยกเว้นเส้นใยที่ผลิตด้วยเทคนิคขั้นสูง ซึ่งก็ยังมีความแข็งแรงต่ำกว่าค่าในทางทฤษฎีอยู่มาก โดยเฉพาะความแข็งแรง (σ)

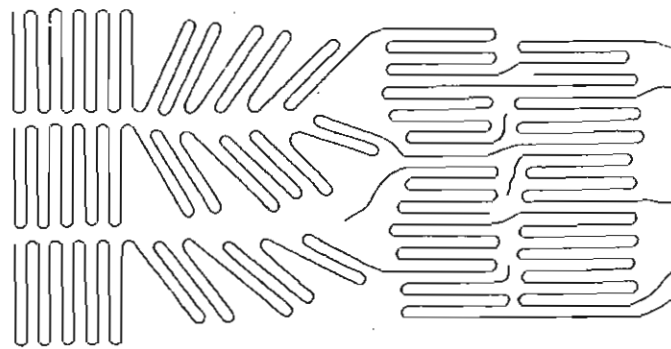
แม้ว่าจะสามารถคำนวณได้ว่า สมบัติเชิงกลในทางทฤษฎีของโพลิเอทิลีนจะสูงมาก แต่การผลิตโพลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง ก็ทำได้ไม่มากนัก ทั้งนี้ เนื่องจากการที่โมเลกุลของโพลิเอทิลีนมีความเรียบง่าย มีอะตอมขนาดเล็กของไฮโดรเจนเกาะอยู่ ดังนั้น โมเลกุลจึงสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ค่อนข้างง่าย และในการเกิดผลึกของแข็ง สายโซ่โพลิเอทิลีนจะพับไปพับมาเป็นโครงสร้างแบบแผ่น หรือลามลาร์ และประกอบกันเป็นสเฟียรูไลต์ ดังรูปที่ 3 ซึ่งทำให้ความแข็งแรงของพันธะโควาเลนต์ถูกเฉลี่ยออกไปในทุก ๆ ทิศทาง นอกจากนี้แล้ว ความเป็นอสัณฐานที่อยู่ระหว่างลามลาร์ ก็ทำให้สมบัติเชิงกลต่ำลงไปมาก



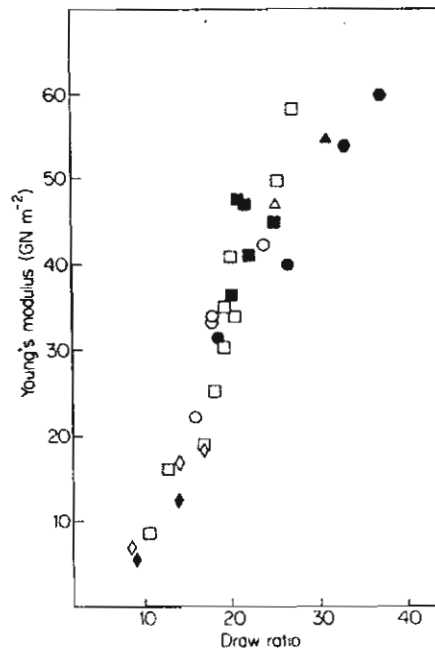
รูปที่ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของพอลิเอทิลีนจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว (ซ้าย) และโครงสร้างสเฟียรูไลต์ของพอลิเมอร์ที่พบในของแข็งทั่วไป (ขวา)

เส้นใยพอลิเอทิลีนมอดูลัสสูง

เป็นที่ทราบกันมานานแล้วว่า สามารถเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเมอร์ให้เพิ่มขึ้นในแนวหนึ่งได้โดยการดึงเป็นเส้นใย สำหรับพอลิเอทิลีนก็เช่นกัน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายหลังการดึงเป็นเส้นใย แสดงดังรูปที่ 4 จะเห็นว่าภายหลังการดึง แกนโมเลกุลจะมีการเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันกับแนวแกนเส้นใย ซึ่งเป็นที่มาของความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้น รูปที่ 5 แสดงมอดูลัสที่เพิ่มขึ้นของพอลิเอทิลีนเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น จะเห็นว่า มอดูลัสของพอลิเอทิลีนเพิ่มขึ้นอย่างมาก จากค่าที่ต่ำกว่า 1 GPa ในพอลิเอทิลีนปกติ ไปถึงระดับหลายสิบ GPa ซึ่งมอดูลัสสูงสุดที่แสดงในรูปที่ 5 นั้นอยู่ในระดับใกล้เคียงกับอลูมิเนียม (70 GPa)

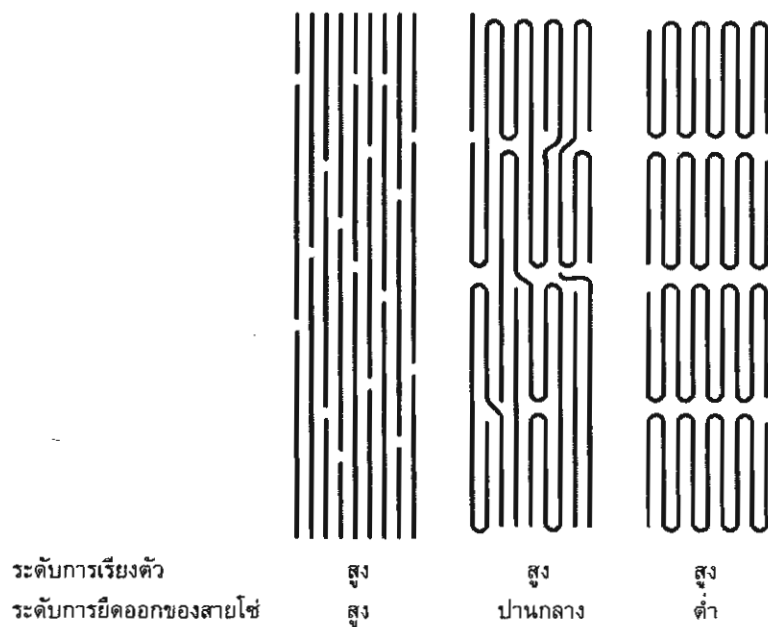


รูปที่ 4 การเปลี่ยนแปลงการวางตัวของแกนสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อพอลิเมอร์ถูกยืดออก (ทิศการดึงอยู่ในแนวซ้าย-ขวา)



รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงของมอดุลัสของพอลิเอทิลีนกับอัตราส่วนการดึงยืด [1]

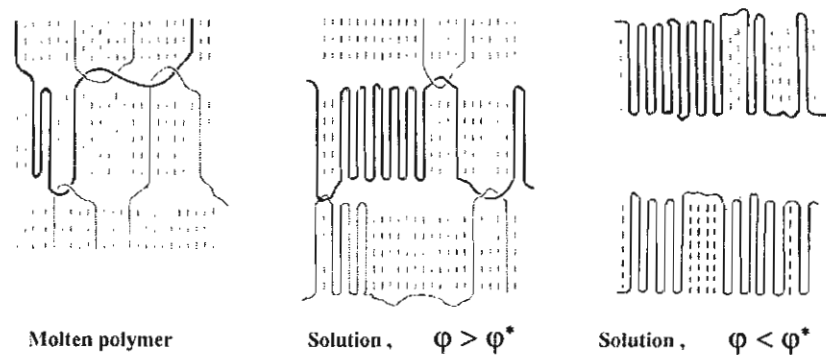
แม้ว่า การดึงยืดจะทำให้สามารถเพิ่มมอดุลัสของพอลิเอทิลีนได้อย่างมาก แต่มอดุลัสที่ได้ยังถือว่าต่ำกว่าค่าในทางทฤษฎีอยู่มาก ทั้งนี้เนื่องมาจากระดับการยืดออกของสายโซ่ที่ต่ำ แม้จะมีระดับการเรียงตัวที่ดีมาก ๆ ก็ตาม จากรูปที่ 4 จะเห็นว่าโครงสร้างเส้นใยภายหลังการดึงยืดนั้น จะยังมีการพับของสายโซ่พอลิเอทิลีนอยู่ ระดับการยืดออกของสายโซ่จึงยังคงถือว่าค่อนข้างต่ำ หากสามารถเพิ่มระดับการยืดออกของสายโซ่ให้สูงขึ้นได้ ดังรูปที่ 6 (ซ้าย) จะทำให้มอดุลัสเพิ่มขึ้นได้อย่างมาก



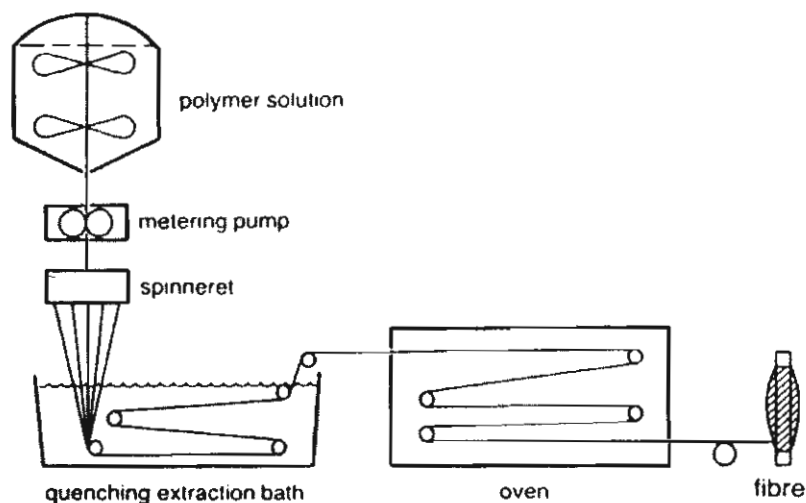
รูปที่ 6 ระดับการเรียงตัวของสายโซ่ และระดับการยืดออกของสายโซ่แบบต่าง ๆ

เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการสารละลาย

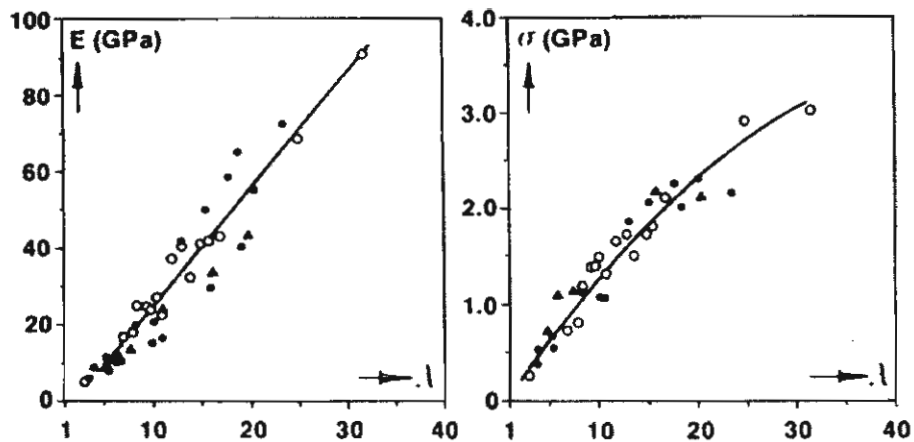
แม้จะเป็นที่ทราบว่า การที่ค่ามอดูลัสที่ได้ไม่สูงมาก นั้นเนื่องมาจากการดึงยึดพอลิเอทิลีนที่ได้จากการเย็นตัวจากสภาพหลอมเหลวนั้นยังมีการพับของสายโซ่พอลิเมอร์อยู่ค่อนข้างมาก แต่ก็ไม่สามารถทำให้มีระดับการยืดออกของสายโซ่เพิ่มขึ้นได้ เนื่องจากพอลิเอทิลีนที่เย็นตัวจากสภาพหลอมเหลวมีระดับการพันกันของสายโซ่ที่สูงมาก การดึงยึดจึงทำได้ค่อนข้างจำกัด แต่ก็ยังไม่มีแนวทางอื่นใดที่จะลดระดับการพันกันของสายโซ่ในพอลิเอทิลีนของแข็งได้ จนกระทั่งได้มีแนวคิดของสารละลายร่วมกับการใช้พอลิเอทิลีนที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่มาก ๆ โดยหากความเข้มข้นของสารละลายต่ำเกินไป (รูปที่ 7 ขวา) สายโซ่จะพับไปมาอย่างเป็นระเบียบ ได้ผลึกที่มีความสมบูรณ์ แต่ผลึกเหล่านั้น แยกกัน และเป็นอิสระต่อกัน มีลักษณะร่วน ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ แต่หากควบคุมให้มีความเข้มข้นเหมาะสม (รูปที่ 7 กลาง) ระดับกันพันกันของสายโซ่ในพอลิเมอร์ของแข็งจะต่ำลงมาก แต่ยังมีพอที่จะยึดให้พอลิเมอร์มีความเป็นชิ้นเดียวกันได้อยู่ ขณะเดียวกันระดับการพันกันที่ลดลงอย่างมาก นี้ จะทำให้การพับไปมาของสายโซ่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น สามารถคลี่คลายออกจากกันได้ง่าย เมื่อถูกดึงยึด ดังนั้น ผลึกภัณฑ์ที่ได้ จะมีระดับการยืดออกของสายโซ่ที่สูง ส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่าง ๆ สูงขึ้นมาก ซึ่งแนวคิดดังกล่าวนี้ ได้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง ที่เรียกว่า กระบวนการเจลสปinning ดังแสดงด้วยแผนภาพในรูปที่ 8 และสมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ผลิตได้จากกระบวนการนี้ แสดงดังรูปที่ 9 ซึ่งจะเห็นว่า มอดูลัสของเส้นใยที่ได้สูงกว่าค่าที่แสดงในรูปที่ 5 ค่อนข้างมาก



รูปที่ 7 ระดับการพันกันของสายโซ่ในของแข็งที่เกิดจากการตกผลึกของพอลิเมอร์หลอมเหลว และสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ [2]



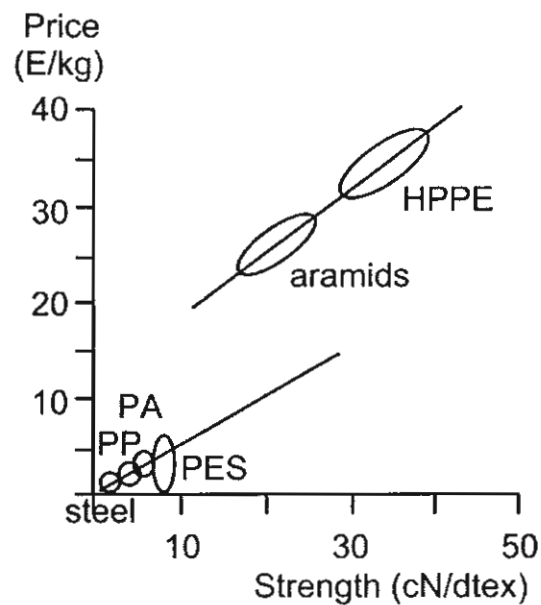
รูปที่ 8 แผนผังกระบวนการเจลสปinning เพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง [2]



รูปที่ 9 สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงที่ผลิตจากกระบวนการเจลสปีนนิ่ง [2]

การประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง

จากความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นอย่างมากนี้ ทำให้ได้มีการจัดกลุ่มเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตจากกระบวนการเจลสปีนนิ่งนี้เป็นเส้นใยประสิทธิภาพสูง (High Performance fiber) สมบัติเชิงกลที่เด่นมาก ๆ ของเส้นใยประเภทนี้ จึงทำให้เส้นใยมีราคาที่สูงมาก ดังแสดงในรูปที่ 10 และการใช้งานเส้นใยประเภทนี้ มักจะเกี่ยวข้องกับงานที่ผู้ต้องการประสิทธิภาพสูง โดยไม่คำนึงถึงปัจจัยราคามากนัก หรือปัจจัยราคาเป็นเรื่องรอง ดังรูปที่ 11



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างราคา และประสิทธิภาพของเส้นใยพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ

เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการหลอมเหลว

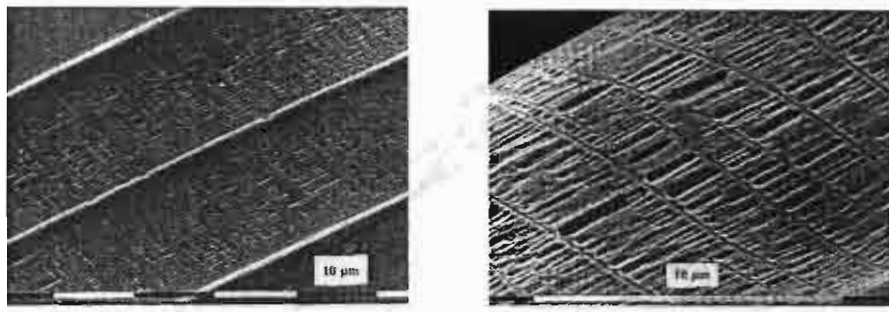
กระบวนการผลิตเส้นใยแบบหลอมเหลว เป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ต้องการตัวทำละลาย จึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่าแบบสารละลาย อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้ ใช้ได้กับเฉพาะพอลิเมอร์ที่สามารถหลอมเหลวได้ และมีความหนืดเหมาะสมเท่านั้น พอลิเอทิลีนปกติที่มีการใช้งานกันทั่วไป สามารถผลิตเป็นเส้นใยได้ด้วยกระบวนการหลอมเหลว แต่เนื่องจากพอลิเอทิลีนที่เย็นตัวจากสภาพหลอมเหลวมีระดับการพันกันของสายโซ่ที่สูงมาก ดังได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้น จึงไม่สามารถดึงยืดได้มากนัก หรืออาจกล่าวว่า มีระดับการดึงยืดที่จำกัด และได้มีการศึกษามานานแล้วว่า ความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีนเหล่านี้ ถูกจำกัดด้วยการเกิดตำหนิในหลายรูปแบบ ซึ่งเกิดจากสาเหตุหลายประการ เช่น การกระจายของแรงที่ไม่สม่ำเสมอภายในเส้นใย [3-6] หรือการมีตำหนิต่าง ๆ ในเส้นใย [7-8] อย่างไรก็ตาม ความเห็นในด้านผลของตำหนิต่อความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีนนี้ยังไม่ลงตัวนัก เนื่องจากความแตกต่างในการเตรียมตัวอย่าง และวิธีการศึกษา แนวความคิดในด้านการเสียสภาพมีทั้งแบบที่เกิดจาก molecular defect และ macroscopic defect กลุ่มของ Kuksenko [9-11] ซึ่งได้ทำการศึกษาเส้นใยพอลิเอทิลีนด้วย small angle x-ray scattering ค่อนข้างมาก เสนอแนวความคิดว่า ตำหนิ มีลักษณะเป็นรูปดิสก์ ขนาดประมาณ 10-20 nm (ประมาณขนาดของไฟบริล (fibril)) ตำหนิรูปดิสก์นี้เกิดจากการขาดของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ได้รับแรงสูงกว่าโมเลกุลอื่น ๆ จึงขาดออกก่อน และขยายตัวออกไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งเส้นใยขาดในที่สุด ซึ่งเมื่อเร็ว ๆ นี้ก็ได้มีหลักฐานทางสเปกโตรสโคปีเพิ่มเติม ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่ามีการกระจายของแรงที่ไม่สม่ำเสมอ [3-6]

นอกจากแนวความคิดดังกล่าวแล้ว ยังมีแนวความคิดเกี่ยวกับตำหนิในระดับที่ใหญ่ขึ้นมาอีก โดยได้มีการสังเกตพบว่า เมื่อพอลิเอทิลีนถูกยืดออกมาก ๆ หรือบริเวณใกล้ ๆ จุดขาดของเส้นใย เส้นใยพอลิเอทิลีนจะมีลักษณะเป็นสีขาว ที่เรียกว่า 'stress whitening' หรือ 'Chalking' [7, 12-13] สาเหตุของการเกิดเป็นสีขาวนี้ เชื่อกันว่าเกิดจาก microvoid ซึ่งมีลักษณะเป็นช่องว่างระหว่างไฟบริล (ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเส้นใย) microvoid นี้เป็นตำหนิ และทำให้ความแข็งแรงของเส้นใยลดลง นอกจากการเกิดเป็นสีขาวนี้แล้ว Jarecki และ Meier [7] ก็ได้สังเกตเห็นการเกิดตำหนิที่เป็นรอยแยก (crack) บนผิวของเส้นใยพอลิเอทิลีน โดยรอยแยกนี้วางตัวในแนวตั้งฉากกับแนวเส้นใย และเกิดขึ้นพร้อม ๆ กับการเป็นสีขาวของเส้นใย Amornsakchai et. al. [8] ได้ศึกษาผลของปัจจัยภายนอก (extrinsic factors) ต่อความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน โดยใช้แบบจำลองทางสถิติ และพบว่าความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีนถูกกำหนดโดย macroscopic flaws และแสดงออกในรูปความแข็งแรงที่ขึ้นอยู่กับเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย (diameter dependent of strength) นอกจากนี้แล้ว ยังมีผลที่ชี้แนะว่า ตำหนิเริ่มเกิดขึ้นก่อนที่ผิวของเส้นใย (surface defect) และกระจายไปทั่วทั้งเส้นใย (volume defect) เมื่ออัตราการยืดออกของเส้นใยเพิ่มขึ้น

แม้ว่าจะมีการพบว่าเส้นใยที่ถูกยืดออกมากจนเกินไป (overdrawn) และมีลักษณะเป็นสีขาว มานานแล้วก็ตาม แต่ก็ไม่ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะอย่างจริงจังมากนัก ส่วนหนึ่งเกิดจากการคิดว่า ไม่มีโครงสร้างอื่นนอกจากช่องว่างที่แคบและยาว (thin and long cavity) (ซึ่งสังเกตเห็นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน) ระหว่างไฟบริลเท่านั้น [13] อีกส่วนหนึ่งเกิดจากการศึกษาลักษณะพื้นผิวปกติ หรือรอยแตกเท่านั้น จึงไม่เห็นลักษณะบางอย่างซึ่งอาจต้องใช้วิธีการเฉพาะในการทำให้เห็นได้

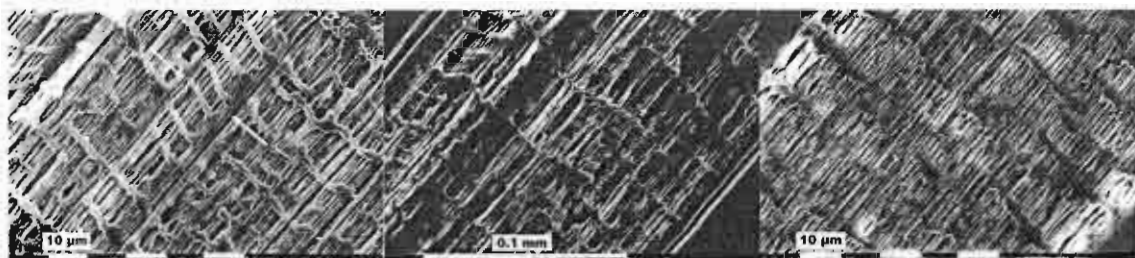
เมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีการศึกษาลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ถูกยืดออกมากจนเกินไป [14] ทั้งในแนวตั้งฉาก และแนวขนานกับแกนเส้นใย โดยการใช้สารละลายกรดกัด เพื่อให้เห็นความแตกต่างระหว่างบริเวณที่อาจมีความหนาแน่นแตกต่างกัน และได้พบว่าตำหนิมีลักษณะค่อนข้างเป็นระเบียบ โดยเป็นแถบที่มีความหนาแน่นสูง วางตัวในแนวตั้งฉากกับแกนเส้นใย แถบเหล่านี้ถูกเชื่อมต่อกันด้วยบริเวณที่มีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งมีรูปร่างเป็นวงรี (รูปที่ 12) แม้ว่าลักษณะดังกล่าวนี้ จะเคยมีรายงานมาแล้วว่าเป็น craze [15-17]

แต่ข้อมูลด้านนี้สำหรับเส้นใยพอลิเมอร์ก็ยังมีจำกัดมาก และลักษณะเฉพาะที่สังเกตเห็นก็แตกต่างกันพอสมควร โดยรายละเอียดที่เห็นจากการกัดด้วยกรดซึ่งเป็นสูตรเฉพาะนั้น มีสูงกว่าที่เคยมีรายงานมาก



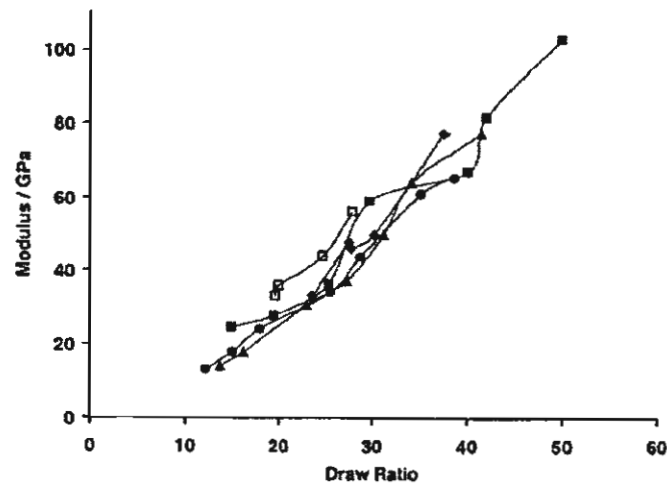
รูปที่ 12 ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ยืด 7 เท่า (a) และ 8.3 เท่า (b) ของความยาวเริ่มต้น

นอกจากนี้แล้ว การศึกษาในพอลิเอทิลีนเร็ว ๆ นี้ [18-19] ยังทำให้เชื่อว่าสัณฐานวิทยาเริ่มต้นมีผลต่อการเกิดตำหนิในแบบที่สังเกตเห็นในพอลิพรอพิลีนข้างต้น ดังแสดงในรูปที่ 13 ซึ่งได้มีการเรียกโครงสร้างดังกล่าวนี้ว่า the 'leaning tower of Pisa' structure ส่วนโครงสร้างเดียวกันนี้ ถ้าดูในระนาบที่ตั้งฉากกับแกนเส้นใย จะเห็นเป็นโครงสร้าง 'Mesa' ได้มีผู้เสนอว่า ตำหนิประเภทนี้เกิดจากการเสียรูปในแต่ละตำแหน่งไม่เท่ากัน และบางบริเวณเสียรูปภายในกรอบที่แข็ง (rigid frame) จึงไม่สามารถหดตัวในแนวตั้งฉากกับทิศของแรงดึงได้ เปรียบเสมือนการขยายตัว หรือการลดลงของความหนาแน่นนั่นเอง ไม่เป็นที่น่าแปลกใจนักที่ โครงสร้างนี้จะมีผลอย่างมากต่อการกระจายของแรง และทำให้เกิด stress concentration ขึ้นในบริเวณต่าง ๆ ที่มีความแตกต่างของความหนาแน่น ผลที่ตามมาก็คือ เส้นใยมีความแข็งแรงต่ำกว่าปกติ



รูปที่ 13 ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิเอทิลีน 3 เกรดที่ยืด (a) 35 เท่า, (b) 33 เท่า และ (c) 55 เท่า ของความยาวเริ่มต้น

สิ่งหนึ่งที่น่าสนใจมาก คือ การที่พอลิเมอร์บางเกรดที่แสดงในรูปที่ 13 นั้น สามารถยืดได้ในอัตราที่สูงมาก ถึง 55 เท่าของความยาวเริ่มต้น และมอดุลัสของเส้นใยที่ได้ สูงถึงระดับประมาณ 100 GPa ดังรูปที่ 14 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับเส้นใยที่ผลิตได้จากการกระบวนการเจลสปีนนิง ข้อมูลนี้เป็นสัญญาณที่ดีที่แสดงให้เห็นว่า มีความเป็นไปได้สูงมากที่จะผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการหลอมเหลว หากสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมได้ อย่างไรก็ตาม โครงสร้างของพอลิเมอร์เกรดดังกล่าวนี้ ยังไม่มีการเปิดเผยในรายละเอียด



รูปที่ 14 การเปลี่ยนแปลงของมอดุลัสกับอัตราส่วนการดึงยืดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมทัลโลซีน (ตัวอย่างเดียวกับที่แสดงในรูปที่ 13)

จากข้อมูลข้างต้นเกี่ยวกับการเกิดโครงสร้างตำหนิใกล้จุดขาด จึงอาจตั้งสมมุติฐานได้ว่า โครงสร้างเหล่านี้ อาจเป็นปัจจัยที่จำกัดการดึงยืดให้ได้มาก ๆ ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูง ดังนั้นหากสามารถเข้าใจธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิเหล่านี้ได้ ก็อาจนำไปสู่การผลิตเส้นใยที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นได้ อันจะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์จากพอลิเอทิลีนได้อย่างมาก ซึ่งแนวความคิดดังกล่าวนี้เป็นที่มาของโครงการวิจัยนี้

โครงสร้างของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก และในที่สุดจะเป็นการประยุกต์ความรู้ที่ได้ในการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงสูงขึ้น โดยแนวทางในการดำเนินงานวิจัยเริ่มจากการศึกษาพฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเกรดต่าง ๆ ที่มีจำหน่ายในอุตสาหกรรม โดยเลือกจากเกรดที่มีดัชนีการไหลแตกต่างกัน นำมายืดที่อุณหภูมิสูง และศึกษาการเกิดตำหนิภายในโครงสร้าง ในรูปแบบการวิเคราะห์ลักษณะของตำหนิ สมบัติเชิงกลในบริเวณต่าง ๆ ของตำหนิ พฤติกรรมของโมเลกุลโดยเฉลี่ยภายในตัวอย่างเพื่อหาความสัมพันธ์กับเกิดตำหนิ และสร้างแบบจำลองของการเกิดตำหนิ หายที่สุดจะเป็นการนำความรู้ไปใช้ในการชะลอการเกิดตำหนิ และการยับยั้งการเกิดตำหนิเพื่อให้สามารถผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงสูงขึ้นกว่าเดิมได้

การทดลอง

1. วัสดุ

พอลิเอทิลีนที่ใช้ในการวิจัยนี้ ได้เลือกจากพอลิเอทิลีนที่ผลิตภายในประเทศ และมีจำหน่ายในท้องตลาด โดยเลือก 4 เกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ตามลำดับนี้การไหลแตกต่างกัน พอลิเอทิลีนที่เลือกใช้ ผลิตโดย บริษัท บางกอกโพลีเอทิลีน จำกัด และเกรดที่เลือกใช้ คือ 1600J, 2208J, 5000S และ 6200B ซึ่งมีสมบัติบางประการ และลักษณะการใช้งานดังตารางที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลของตัวอย่างต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 พอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย

Grade	Melt Flow Index (g/10 min)	Applications
1600J	12	งานฉีดแบบทั่วไป เช่น เครื่องใช้ในครัวเรือน อุปกรณ์เครื่องใช้ภายในสำนักงาน ของเล่น
2208J	4	งานฉีดชิ้นงานอุตสาหกรรม เช่น แผ่นรองสินค้า ถึงขยะเทศบาล ลังผลไม้ ลังปลา
5000S	0.80	งานอัดรีดเพื่อตั้งเป็นเส้นใยหรือเทป ผลิตเชือก แห อวน กระสอบสาน
6200B	0.30	งานเป่าแบบบรรจุภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูง เช่น ขวดเครื่องสำอาง ขวดแชมพูสระผม ขวดน้ำยาล้างจาน

ตารางที่ 3 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย

Grade	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$
Thai-Zex 1600J	1.54×10^5	3.63×10^4
Thai-Zex 2208J	1.93×10^5	5.05×10^4
Thai-Zex 5000S	2.24×10^5	1.06×10^4
Thai-Zex 6200B	2.46×10^5	3.82×10^4
KM490K*	0.97×10^5	1.57×10^4

* ตัวอย่างนี้ใช้ในการศึกษาด้วย solid-state ^{13}C NMR เท่านั้น

2. การเตรียมแผ่นพอลิเอทิลีน

นำพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด หรือพอลิเอทิลีนผสมไปหลอมที่อุณหภูมิ 160°C ในเครื่องอัด (compression moulding, Wabash) และอัดให้เป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 1 มม. ในการทำให้เย็นตัว ได้ควบคุมให้มีการเย็นตัว 3 แบบ คือ ให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว โดยแช่ในน้ำที่อุณหภูมิห้อง (แบบ Q) เย็นตัวอย่างช้า ๆ ในอัตราประมาณ $1^\circ\text{C} / \text{นาท}$ (แบบ SC) และ การเย็นตัวปานกลาง โดยแช่ในน้ำที่มีอุณหภูมิ 60°C (แบบ M) เพื่อให้พอลิเอทิลีนที่ได้มีความแตกต่างกันในแง่ของระดับความเป็นผลึก ระดับการพันกันของสายโซ่ จากนั้นนำพอลิเอทิลีนเหล่านี้ไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเย็นตัว น้ำหนักโมเลกุล ต่อสมบัติของพอลิเอทิลีนที่ได้

3. การเตรียมพอลิเอทิลีนผสม

นำเม็ดพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ในสัดส่วนที่ต้องการ ไปผสมให้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ก่อน โดยการคนให้เข้ากันในภาชนะบรรจุ จากนั้นนำเม็ดพอลิเอทิลีนผสมนี้ ไปหลอมให้เข้ากันอีกครั้งหนึ่งด้วยเครื่องผสม

แบบเกลียวคู่ (Twin Screw Extruder, Prism) โดยตั้งค่าอุณหภูมิที่โซนต่าง ๆ เป็น 150°, 160°, 180°, 190°, และ 200°C ความเร็วของสกรู 50 รอบต่อนาที พอลิเมอร์ผสมที่ผ่านออกมาจะถูกทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอ่างน้ำเย็น และผ่านเข้าเครื่องตัดเป็นชิ้นขนาดเล็ก สำหรับนำไปใช้ต่อไป

4. การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตัวอย่าง

สมบัติทางความร้อนของตัวอย่างต่าง ๆ ศึกษาด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC7, Perkin Elmer) ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อ นาที ปริมาณความร้อนในการหลอมผลึก คำนวณจากโปรแกรมมาตรฐานที่มากับเครื่อง ปริมาณความเป็นผลึก (% crystallinity) คำนวณจากสมการ

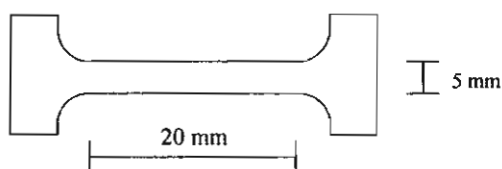
$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100$$

ΔH_f = ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกในตัวอย่าง (J/g)

ΔH_f° = ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกพอลิเอทิลีนที่สมบูรณ์ (J/g) = 293 J/g

5. การศึกษาพฤติกรรมการดึงยืด

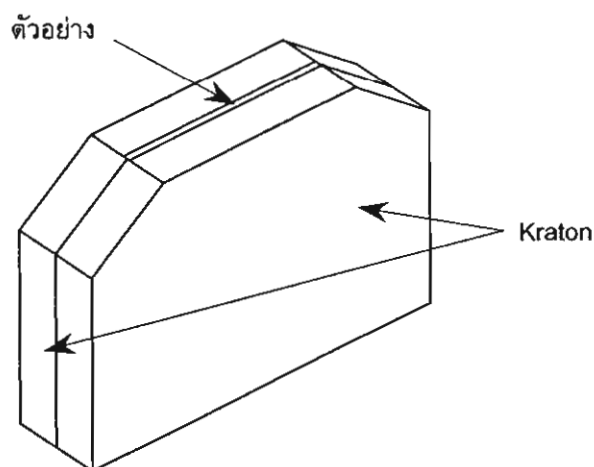
ศึกษาพฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนแบบต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 75 ° โดยตัดตัวอย่างพอลิเอทิลีนให้มีขนาดตามตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 15 เนื่องจากพอลิเอทิลีนสามารถยืดได้อย่างมาก จึงต้องแบ่งการดึงออกเป็น 2 ขั้นตอน การศึกษาพฤติกรรมการดึงจะจำกัดอยู่เฉพาะในขั้นที่ 2 เท่านั้น เนื่องจากเป็นขั้นที่กำหนดความสามารถในการดึงยืดของพอลิเอทิลีน



รูปที่ 15 ลักษณะ และขนาดของตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการดึงยืด

6. การศึกษาโครงสร้างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

ในการศึกษาโครงสร้างภายในของตัวอย่าง จะฝังตัวอย่างในยาง Kraton (SEBS) (รูปที่ 16) และตัดให้เรียบด้วยมีดแก้วด้วยเครื่อง microtome หลังจากนั้น นำไปกัดผิวด้วยสารละลายกรดเปอร์แมงกานิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง สารละลายนี้ประกอบด้วย โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้มข้น 1% ในสารละลายผสมของ กรดซัลฟูริกเข้มข้น ออร์โทฟอสฟอริกเข้มข้น และน้ำ ในสัดส่วน 10:4:1 โดยปริมาตรตามลำดับ นำตัวอย่างไปทำการฉาบด้วยทอง และศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Hitachi S2500, 15 kV)



รูปที่ 16 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการศึกษากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

7. การวิเคราะห์โครงสร้างภายในด้วย AFM

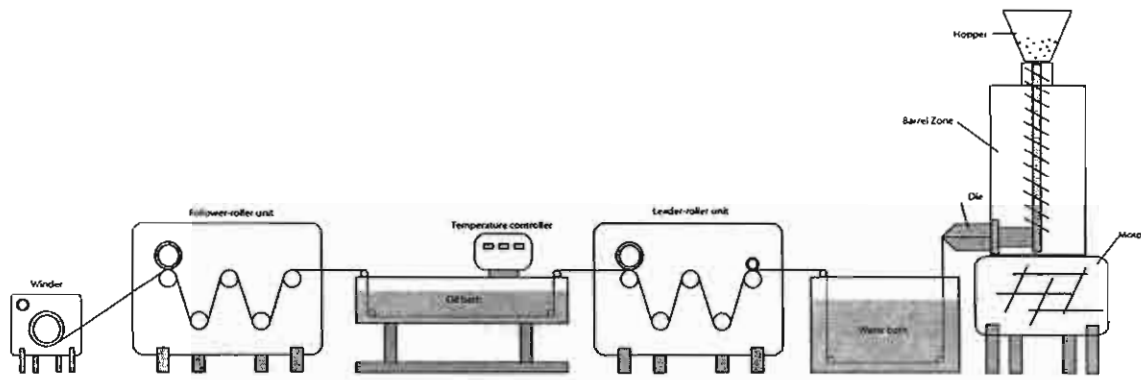
การเตรียมตัวอย่างสำหรับการศึกษากับ AFM นั้น จะทำในลักษณะเดียวกันกับการศึกษากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนข้างต้น คือ จะฝังตัวอย่างในยาง Kraton และตัดให้เรียบด้วยมีดแก้วด้วยเครื่อง microtome แต่จะไม่ทำการกัดผิว ตัวอย่างที่ได้ นำไปศึกษากับ AFM ได้เลย โดยใช้เครื่อง AFM ของบริษัท Digital Instrument รุ่น Nanoscope IIIa ใช้เข็มชนิด

8. การศึกษาตัวอย่างด้วย solid state ^{13}C NMR

ในการศึกษาตัวอย่างด้วย solid state ^{13}C NMR ตัวอย่างจะถูกนำมาตัดให้เป็นชิ้นขนาดเล็ก ด้วยใบมีดโกนใหม่ และคม และบรรจุลงในโรเตอร์เซอร์โคเนียขนาด 7.5 มม. ใช้เครื่อง Chemagnetic รุ่น CMX-400 ความเข้มของสนามแม่เหล็ก 9.4 T ความเร็วในการหมุนโรเตอร์ 4 kHz ในการศึกษาด้วยเทคนิค cross polarisation ใช้ contact time เท่ากับ 1 ms ตำแหน่ง chemical shift เทียบกับ tetramethylsilane โดยใช้ตำแหน่งของหมู่เมทิลที่ 17.36 ของผลึก hexamethylbenzene (HMB) เป็นสารอ้างอิงภายนอก ในการวัดค่า spin-lattice relaxation ของส่วนที่เป็นผลึก และออสซิลเลชันใช้โปรแกรมพัลส์ CPT1 [20] และ solid-state saturation recovery [21, 22] ตามลำดับ ส่วนการวัดค่า spin-spin relaxation ของส่วนที่เป็นออสซิลเลชันนั้นใช้โปรแกรมพัลส์ solid-state spin-echo [21, 22].

9. การเตรียมเส้นใยต่อเนื่อง

ในงานวิจัย ได้ทำการทดลองเตรียมเส้นใยแบบต่อเนื่อง เพื่อทดสอบการประยุกต์ใช้ความรู้ที่ได้จากงานวิจัย โดยเตรียมเส้นใยแบบ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 เป็นการเตรียมเส้นใย as-spun ด้วยเครื่อง Randcastle Microtruder ใช้อุณหภูมิในการเตรียมเส้นใยดังนี้ โซนที่ 1 2 3 และคายน์ เท่ากับ 140, 180, 190 และ 215°C ตามลำดับ เส้นใยที่ได้ นำไปดึงในขั้นที่ 2 ให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ ตามต้องการ อุณหภูมิที่ใช้ดึง คือ 90°C แผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยต่อเนื่องแสดงดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 แผนภาพเครื่องมือเตรียมเส้นใยแบบต่อเนื่อง

10. การเตรียมพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต

ในงานวิจัยนี้ ได้ขยายการดำเนินการครอบคลุมเส้นใยจากพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต โดยใช้เคลย์อุตสาหกรรม (Claytone) ที่ผลิตโดยบริษัท Southern Clay Products, สหรัฐอเมริกา ผสมกับพอลิเมอร์ในสภาพหลอมเหลวด้วยเครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ที่อุณหภูมิประมาณ 150°C จากนั้นนำมาตัดเป็นชิ้นขนาดเล็ก และแปรรูปเป็นเส้นใยต่อเนื่องตามวิธีการในข้อที่ 9

11. การวัดสมบัติเชิงกลของเส้นใย

เส้นใยพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้ นำมาวัดสมบัติเชิงกลด้วยเครื่องทดสอบเอนกประสงค์ (Instron 5569) ภายใต้แรงดึง โดยใช้ตัวอย่างที่มีความยาว 10 ซม. อัตราเร็วในการยืดตัวอย่างเท่ากับ 5 ซม.ต่อนาที มอดุลัสที่รายงาน คือ มอดุลัสที่ 1% และความแข็งแรง หมายถึงความแข็งแรงที่จุดขาด ค่าต่าง ๆ ที่รายงานเป็นค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัดตัวอย่าง 5 ตัวอย่าง

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

1. อิทธิพลของการทำให้เย็นตัวต่อความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีน

ได้มีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่า พฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนขึ้นอย่างมากกับการควบคุมทางความร้อนของพอลิเอทิลีน โดยการควบคุมทางความร้อนจะมีผลมากในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และอิทธิพลของการควบคุมทางความร้อนจะลดลง และหมดไปเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนมีค่าเพิ่มมากขึ้น

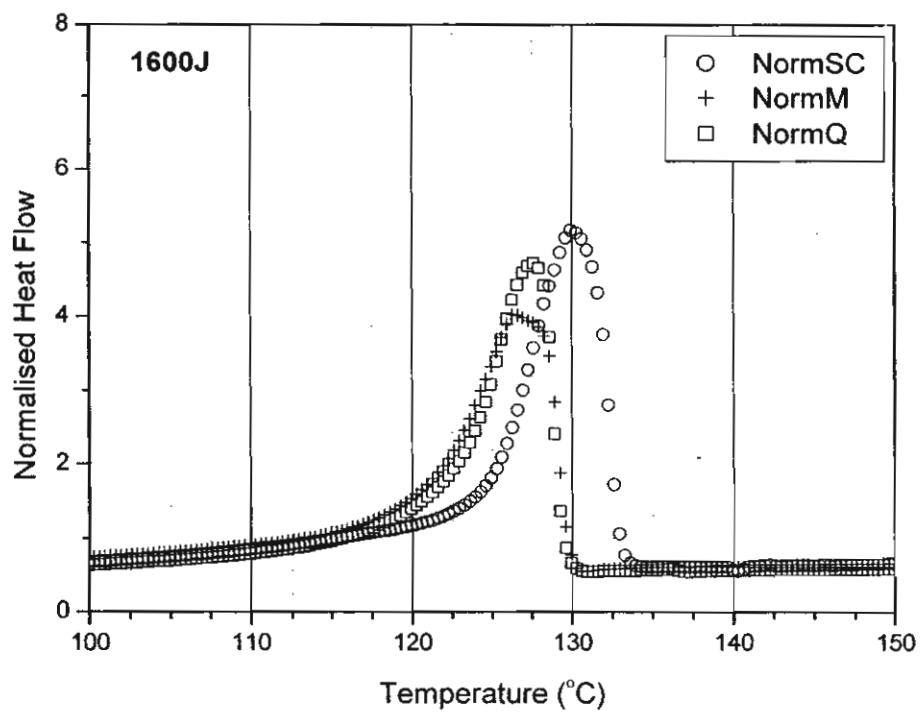
เนื่องจากการควบคุมทางความร้อนในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้ง่าย แต่ในระดับอุตสาหกรรมอาจมีข้อจำกัดหลายอย่าง งานวิจัยที่มีการตีพิมพ์แล้วได้แสดงให้เห็นว่า อัตราการดึงยืดของพอลิเอทิลีนจะเพิ่มขึ้นหากทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวอย่างช้า ๆ ซึ่งผลที่เกิดขึ้นคือ ความเป็นผลึกที่เพิ่มมากขึ้น และระดับการพันกันของสายโซ่พอลิเอทิลีนที่ลดลง

อย่างไรก็ตาม การทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวอย่างช้า ๆ ในระดับอุตสาหกรรมไม่สามารถทำได้ง่ายนัก โดยทั่วไปแล้ว มักใช้การทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ดังนั้น เพื่อศึกษาอิทธิพลของการทำให้เย็นตัวต่อพฤติกรรมการดึงยืด จึงได้เพิ่มการควบคุมให้เย็นตัวแบบปานกลาง (M) ซึ่งอาจทำได้โดยไม่ยุ่งยากนัก

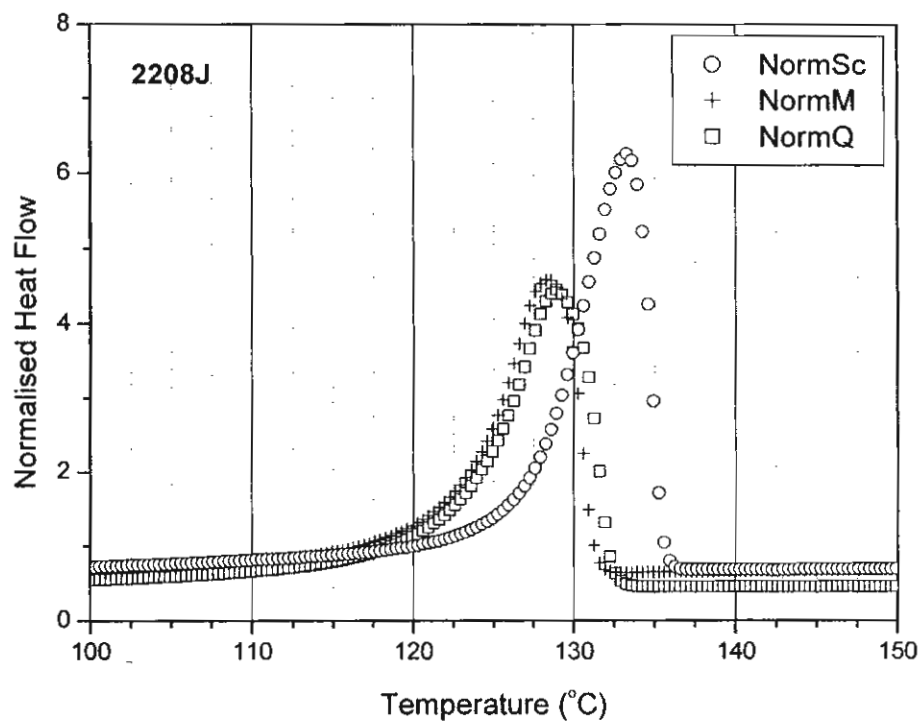
ในการวัดสมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านกระบวนการทำให้เย็นตัว 3 แบบ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 18 จะเห็นได้ชัดเจนว่า สำหรับพอลิเอทิลีนทุกเกรด การทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวแบบ SC thermograms ของตัวอย่างที่ได้จะมีลักษณะที่แตกต่างจากตัวอย่างที่ผ่านการทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวแบบ M หรือแบบ Q คือ thermograms จะขยับไปที่อุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงขึ้น และมีพื้นที่ใต้กราฟเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ thermograms ของตัวอย่างที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ M และแบบ Q มีความแตกต่างกันน้อยมาก ผลการวิเคราะห์ thermograms แสดงในตารางที่ 4 จะเห็นว่า การทำให้เย็นตัวแบบ M นั้น ส่งผลค่อนข้างซับซ้อนต่อความเป็นผลึก ขึ้นอยู่กับเกรดของพอลิเอทิลีน ในพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น ความเป็นผลึกของตัวอย่างลดต่ำลงกว่าการทำให้เย็นตัวแบบ Q ขณะที่พอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การทำให้เย็นตัวแบบ M ไม่ทำให้ความเป็นผลึกเปลี่ยนแปลงนัก เมื่อเทียบกับการทำให้เย็นตัวแบบ Q ส่วนพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดในการศึกษานี้ พบว่า การทำให้เย็นตัวแบบ M ทำให้ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ในการเปรียบเทียบความเป็นผลึกของตัวอย่างที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q กับตัวอย่างที่เย็นตัวแบบ SC ในทุกกรณี จะพบว่า ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นประมาณ 10% เมื่อทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวช้าลง

ผลการทดลองข้างต้นนี้ เป็นสิ่งที่คาดเดาได้โดยธรรมชาติ และเป็นสิ่งที่ทราบกันโดยทั่วไป ดังนั้นจึงไม่ต้องการคำอธิบายมากนักถึงสาเหตุของความเปลี่ยนแปลงดังกล่าว (ซึ่งอาจจะขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น ๆ เช่น สารเติมแต่งที่อยู่เหนือการควบคุมของผู้วิจัย) อย่างไรก็ตาม ก็จำเป็นที่จะต้องเตรียมข้อมูลไว้ เพื่อใช้ในการอธิบายผลการทดลองในขั้นต่อไป

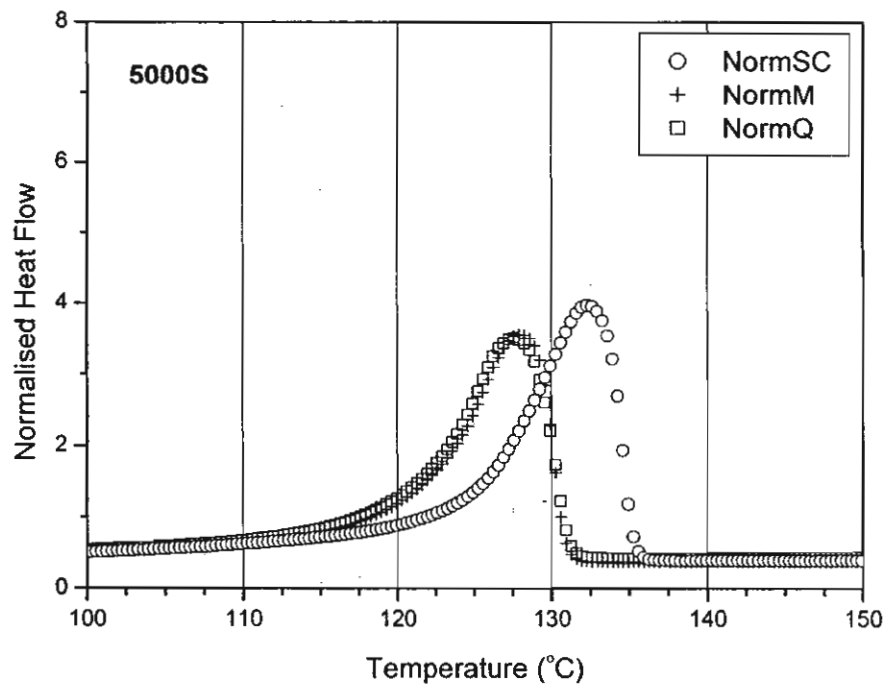


(a)

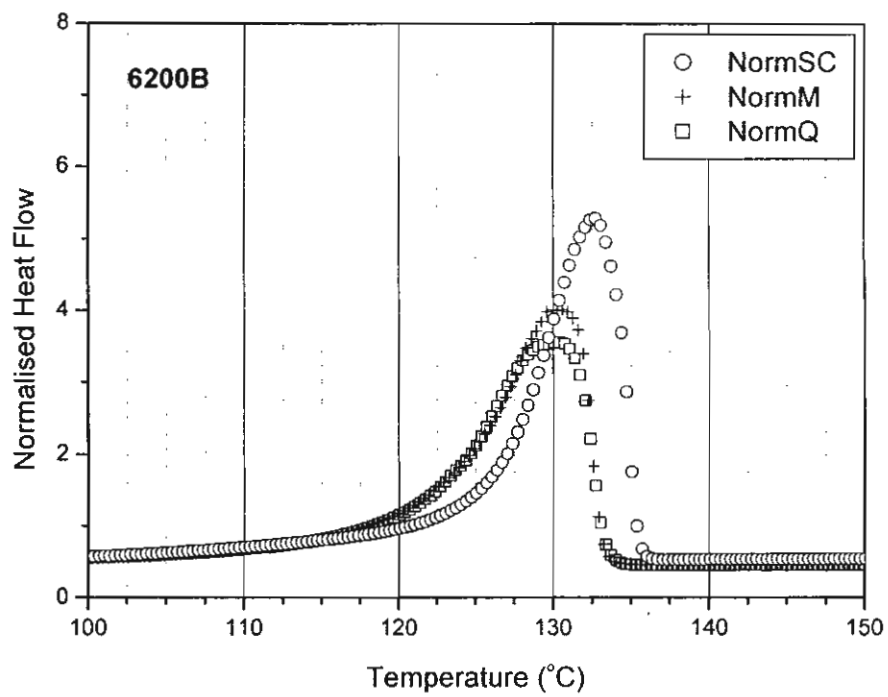


(b)

รูปที่ 18 DSC thermograms ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ คือ เย็นตัวอย่างช้า ๆ (SC; O), เย็นตัวอย่างปานกลาง (M, +) และเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q, □). (a) เกรด 1600J, (b) เกรด 2208J, (c) เกรด 5000S, (d) เกรด 6200B.



(c)



(d)

รูปที่ 18 (ต่อ)

ตารางที่ 4 สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ

Grade	Thermal Treatment	T _{onset} (°C)	Heat of Fusion (J/g)	Crystallinity (%)*	Peak (°C)
1600J	Q	122.20	177.94	60.7	127.52
	M	-	-	-	-
	SC	124.24	225.97	77.1	129.92
2208J	Q	122.93	196.79	67.2	128.92
	M	122.79	179.95	61.4	128.33
	SC	128.75	232.19	79.2	134.83
5000S	Q	120.76	168.97	57.7	127.50
	M	121.12	167.52	57.2	127.97
	SC	124.48	195.31	66.7	132.33
6200B	Q	121.29	190.10	64.9	130.23
	M	123.08	202.14	69.0	129.79
	SC	125.72	228.62	78.0	132.56

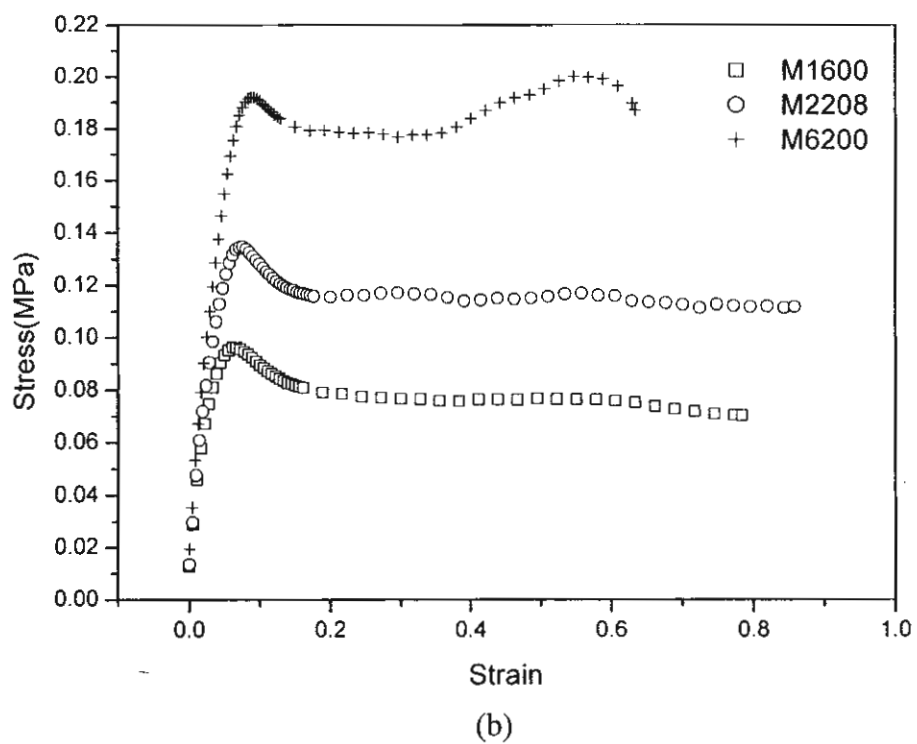
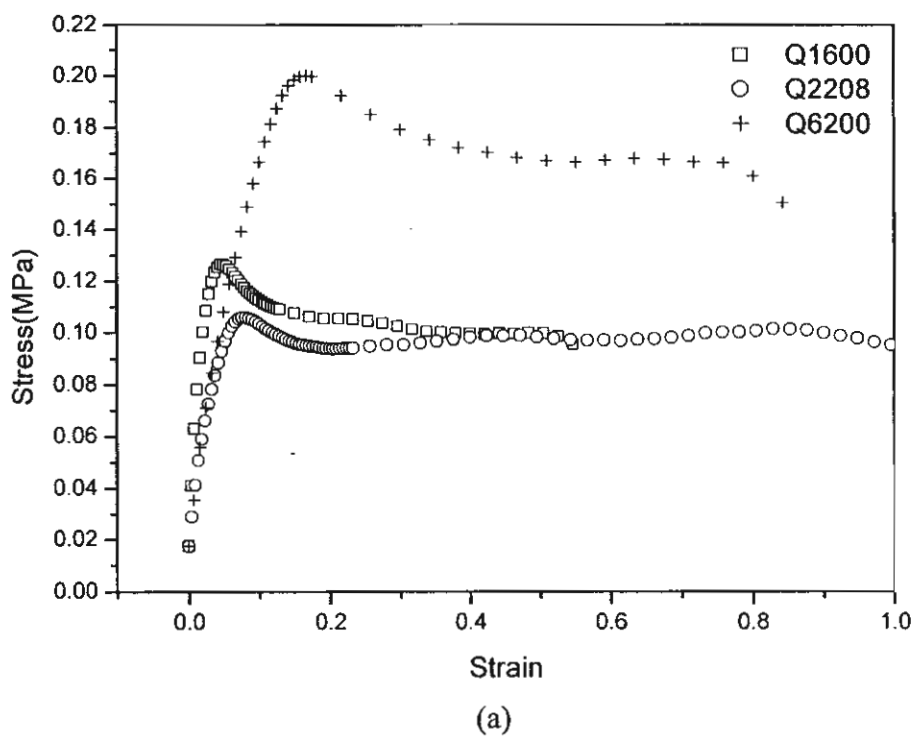
* คำนวณจากค่า 293 J/g สำหรับความเป็นผลึก 100%

2. พฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีนที่อุณหภูมิสูง

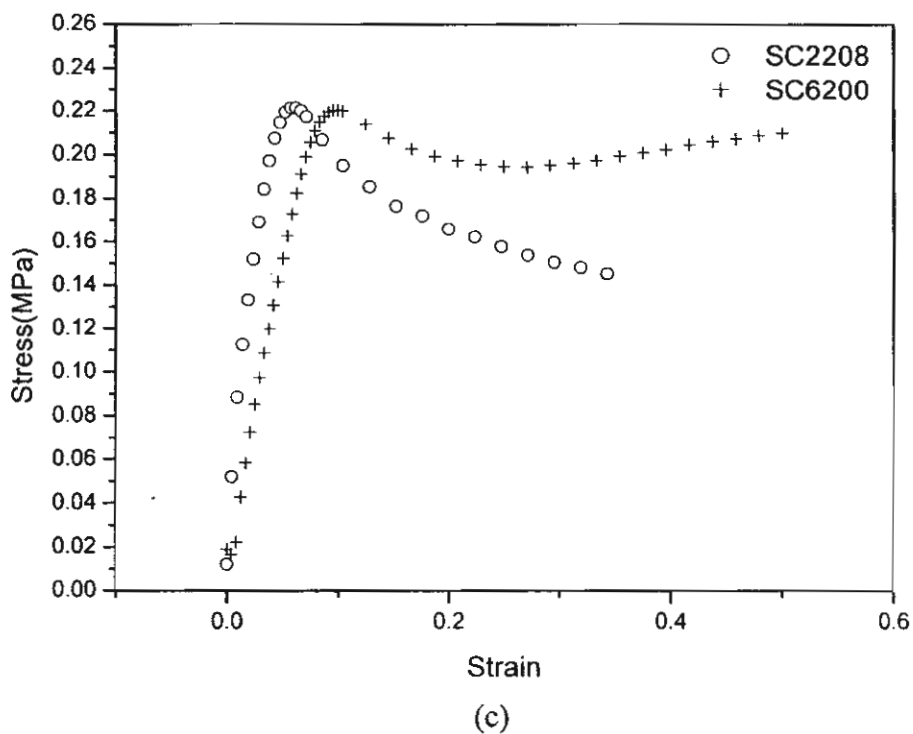
ในการศึกษาพฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีนนั้น เนื่องจากพอลิเอทิลีนสามารถยืดได้อย่างมาก เกินขนาดของดู้บที่มี จึงจำเป็นต้องดึงแบบ 2 ขั้นตอน โดยอัตราส่วนการดึงยึดสูงสุด จะเป็นผลคูณของอัตราส่วนการดึงยึดในแต่ละขั้น เนื่องจากธรรมชาติที่แตกต่างกันของพอลิเอทิลีน อัตราส่วนการดึงยึดในขั้นที่ 1 ก็จะแตกต่างกันไปด้วย ดังนั้น การเปรียบเทียบพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 2 จึงไม่สามารถเปรียบเทียบกราฟการดึงได้โดยตรง ทำให้เฉพาะการเปรียบเทียบลักษณะของรูปร่างเท่านั้น ซึ่งรูปร่างของกราฟที่ได้เหล่านี้ ได้มีผู้เสนอไว้ว่า สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดตำหนิได้ ซึ่งตำหนิเหล่านี้จะเกิดในระยะที่พอลิเอทิลีนถูกดึงจนใกล้ถึงจุดขาด

จากกราฟที่แสดงในรูปที่ 18 จะเห็นว่า ในการดึงขั้นที่ 2 พอลิเอทิลีนทุกตัวอย่าง ยังแสดงพฤติกรรม yielding นั้นคือ stress เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนถึงค่าสูงสุด และลดต่ำลง จากนั้นจะแสดงพฤติกรรม 2 แบบ คือ

1. ระดับ stress ลดลงแล้วคงที่ไปเรื่อย ๆ จากนั้น stress จะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง จนกระทั่งตัวอย่างถูกยึดออกจนขาด เกิดในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่เย็นตัวอย่างช้า ๆ (SC6200) และปานกลาง (M6200)
2. ระดับ stress ลดลงแล้วคงที่ไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งตัวอย่างขาด (ไม่มีการเพิ่มขึ้นของ stress อีก) หรือ stress อาจลดลงอย่างช้า ๆ จนกระทั่งตัวอย่างขาด พฤติกรรมนี้พบในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ 1600J และ 2208J ทุกตัวอย่าง และพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q6200) สำหรับพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น จะพบว่า stress จะลดลงมากขึ้น ในตัวอย่างที่เย็นตัวช้าลงเรื่อย ๆ คือ ในการควบคุมทางความร้อนแบบ Q stress จะค่อนข้างคงที่ และเมื่อให้การเย็นตัวช้าลงเป็นแบบ M stress มีแนวโน้มที่จะลดลงทีละน้อย และสำหรับการเย็นตัวอย่างช้าที่สุด SC นั้น จะเป็นการลดลงของ stress อย่างชัดเจนจนตัวอย่างขาด ทั้งที่อัตราส่วนการดึงยึดสูงสุดเกิดขึ้นเพียง 25.5 เท่า เท่านั้น ตัวอย่าง SC1600 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุด ไม่สามารถดึงได้ ตัวอย่างจะบางลงอย่างรวดเร็ว และขาดตั้งแต่การดึงในขั้นตอนที่ 1



รูปที่ 19 พฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนในขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิ 75°C ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการทำให้เป็นตัว 3 แบบ (a) เป็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q), (b) เป็นตัวปานกลาง (M) และ (c) เป็นตัวอย่างช้า ๆ (SC)



รูปที่ 19 (ต่อ)

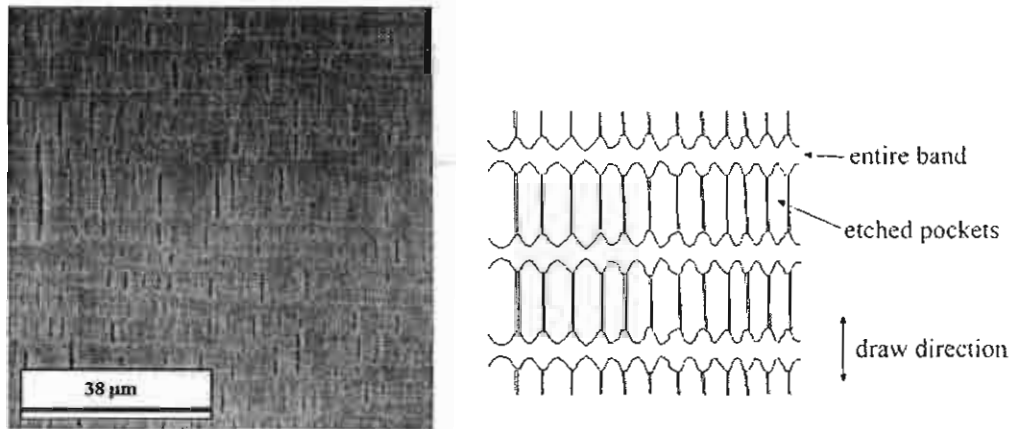
จากพฤติกรรมการดึงยืดที่แตกต่างกันของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ทำให้อัตราการดึงยืดสูงสุดแตกต่างกัน นอกจากนี้ ยังมีอิทธิพลของการทำให้เป็นตัวประกอบด้วย อัตราการดึงยืดสูงสุด (maximum draw ratio) ของตัวอย่างต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 อัตราการดึงยืดสูงสุดของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ

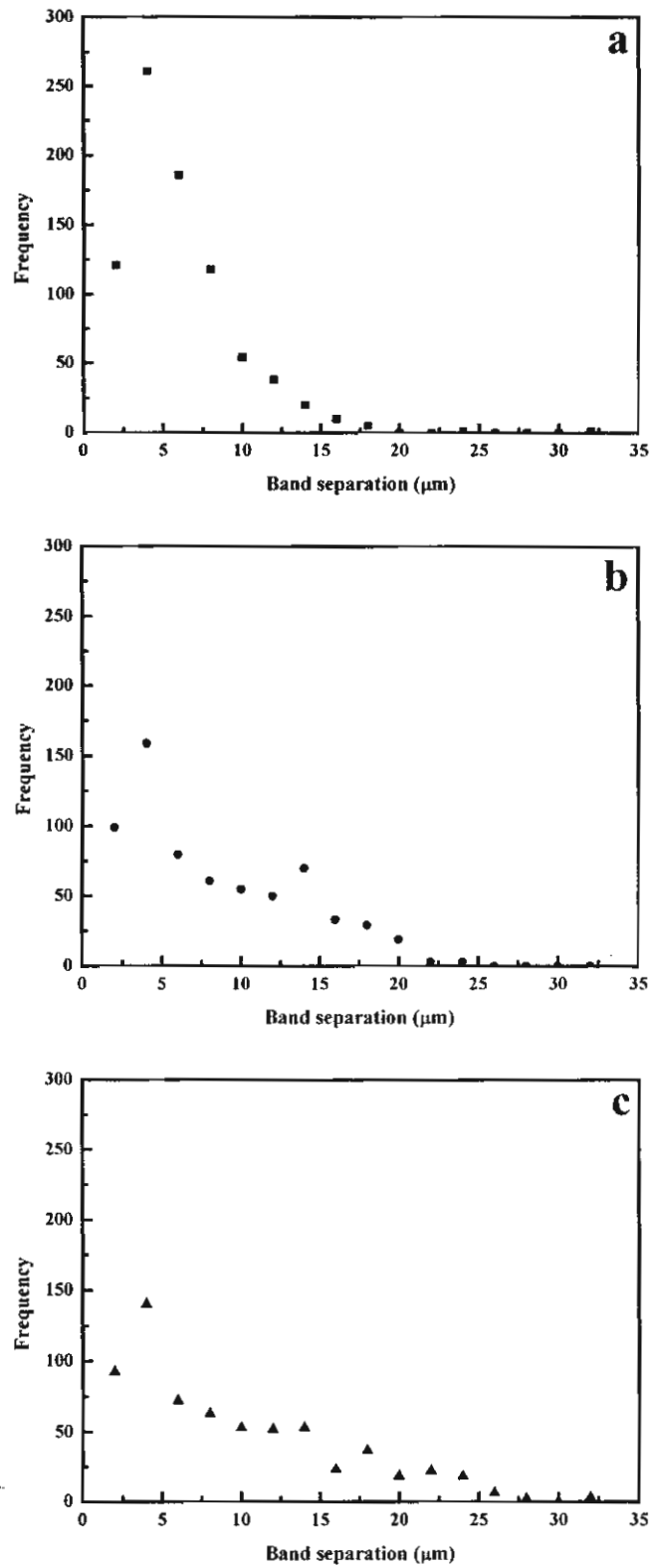
Grade	Thermal Treatment	Maximum Draw Ratio
1600J	Q	28
	M	25
	SC	-
2208J	Q	28.5
	M	27.5
	SC	25.5
6200B	Q	17.5
	M	18.5
	SC	20

3. ธรรมชาติในการเกิดตำหนิ

ได้ทำการศึกษาธรรมชาติของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนบางเกรดก่อน โดยได้ศึกษาตัวอย่าง 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เป็นตัวอย่างที่เกิดตำหนิได้ง่ายที่สุด และพบมาแล้วว่า หากดึงตัวอย่างจนกระทั่งใกล้ขาด จะเกิดตำหนิที่มีลักษณะคล้ายที่แสดงในรูปที่ 20 ระยะระหว่างแถบ entire band มีขนาดประมาณ 4-5 μm และพบว่า ตำหนิเริ่มเกิดขึ้นที่อัตราส่วนการดึงยืดประมาณ 13 เท่า และขาดที่อัตราส่วนการดึงยืดประมาณ 16 เท่า โดยระยะระหว่างแถบ entire band มีขนาดประมาณ 4-5 μm ตั้งแต่จุดเริ่มเกิดและเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น รูปร่างการกระจายของระยะระหว่าง entire band เปลี่ยนไปในบริเวณที่มีระยะสูง ๆ ขณะที่ระยะ 4-5 μm ยังคงเป็นตำแหน่งที่มีความถี่สูงที่สุดเช่นเดิม ดังรูปที่ 21 (a) – (c)

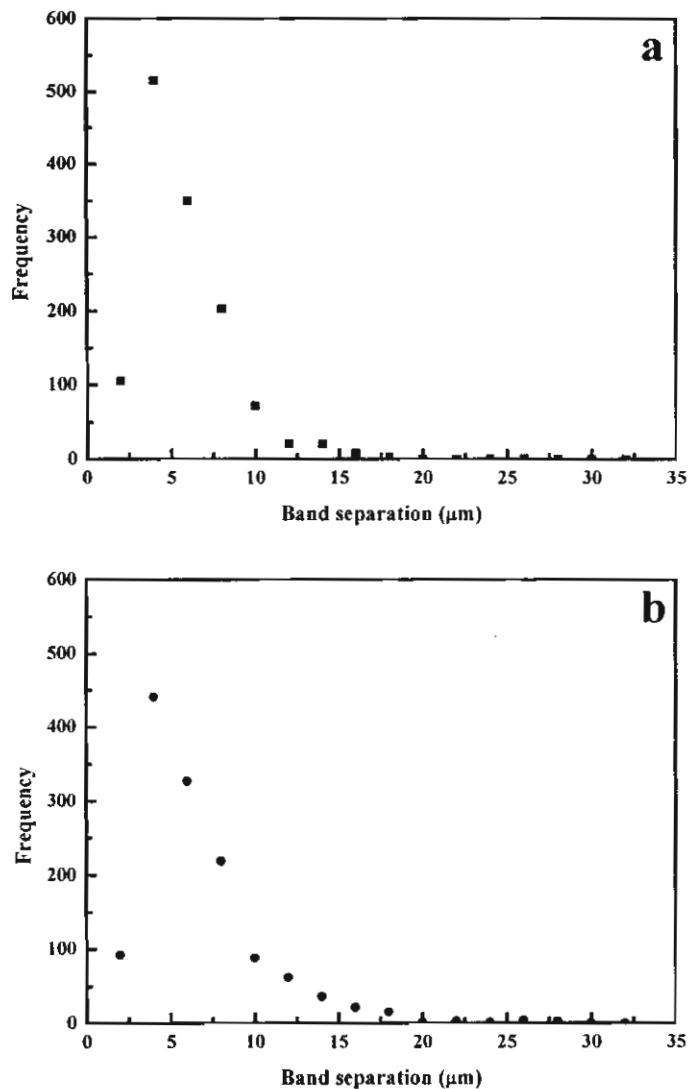


รูปที่ 20 ตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่าของความยาวเริ่มต้น (ขวา) และภาพวาดลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้น (ซ้าย)

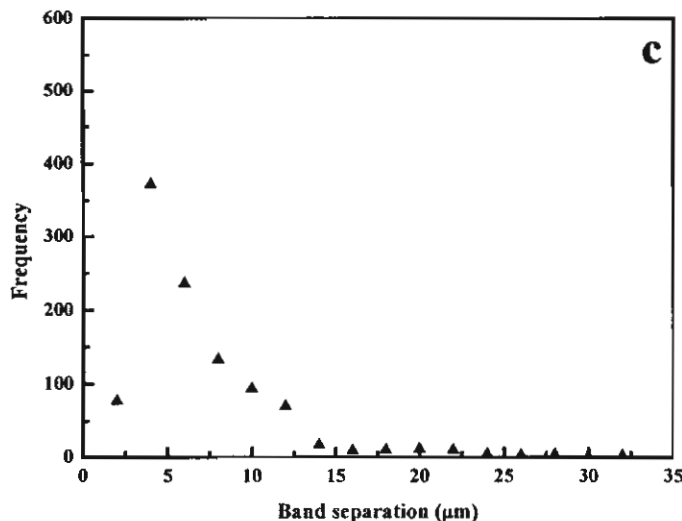


รูปที่ 21 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำแหน่งที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกตั้งให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่า (a), 14 เท่า (b) และ 16 เท่า (c)

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาตัวอย่าง 1600J ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q ซึ่งมีอัตราส่วนการดึงยืดสูงกว่า 6200B มาก แต่ลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นก็คล้ายกับในกรณี 6200B ตำแหน่งที่เกิดตำหนิอยู่ที่อัตราส่วนการดึงยืด 25 เท่า ซึ่งสูงกว่ากรณี 6200B และขนาดที่อัตราส่วนการดึงยืดประมาณ 28.5 เท่า ผลจากการวิเคราะห์ระหว่าง entire band ตั้งแต่ตำหนิเริ่มเกิดจนกระทั่งตัวอย่างขาดแสดงในรูปที่ 22 ซึ่งจะเห็นว่า ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ 1600J นี้ การกระจายของระยะระหว่าง entire band นั้น ค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยืดจะเปลี่ยนไป ระยะระหว่าง entire band ที่มีค่าสูงสุด คือ 4-5 μm เช่นเดียวกับกรณีตัวอย่าง 6200B



รูปที่ 22 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 25 เท่า (a), 26.3 เท่า (b) และ 28.5 เท่า (c)

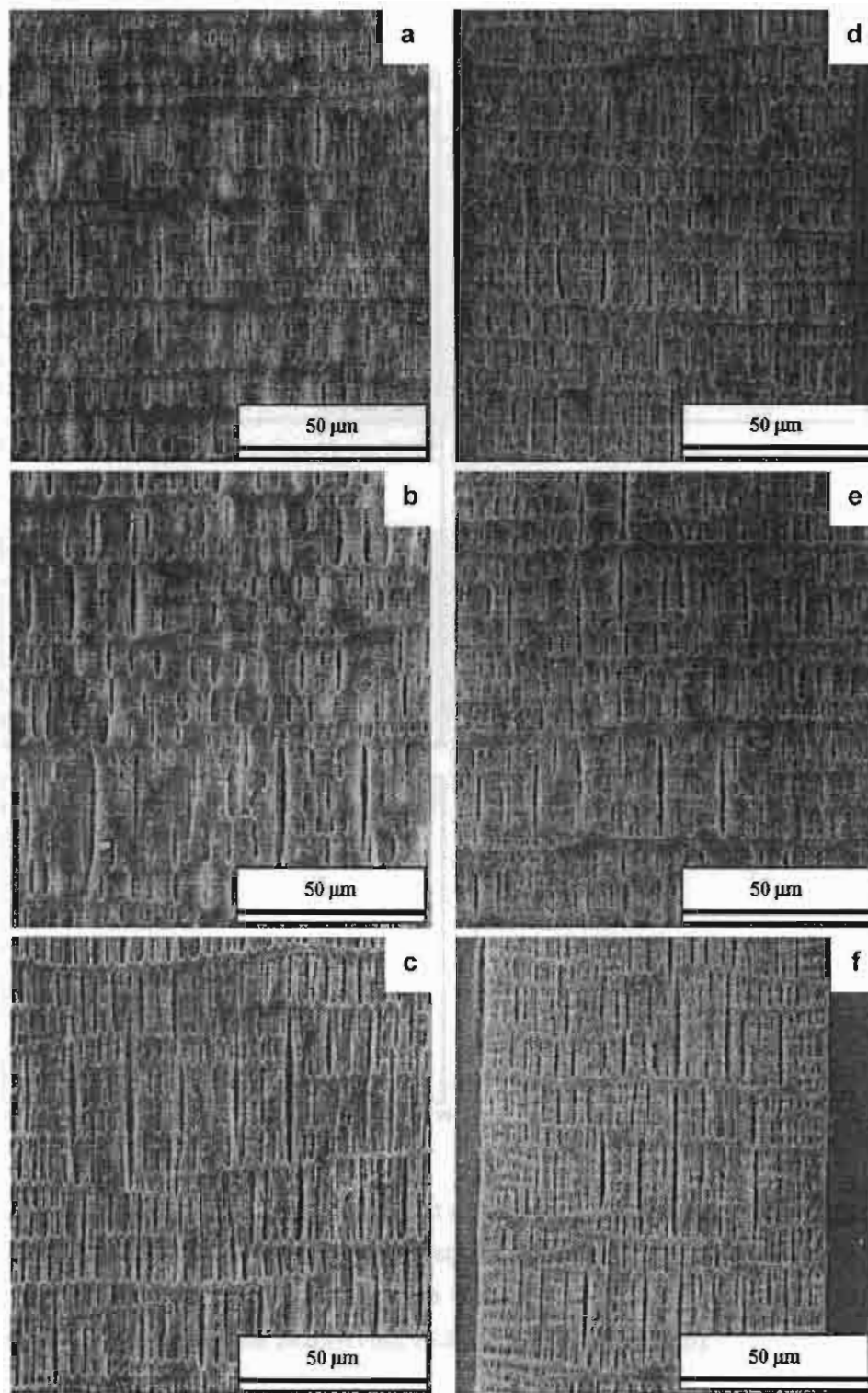


รูปที่ 22 (ต่อ)

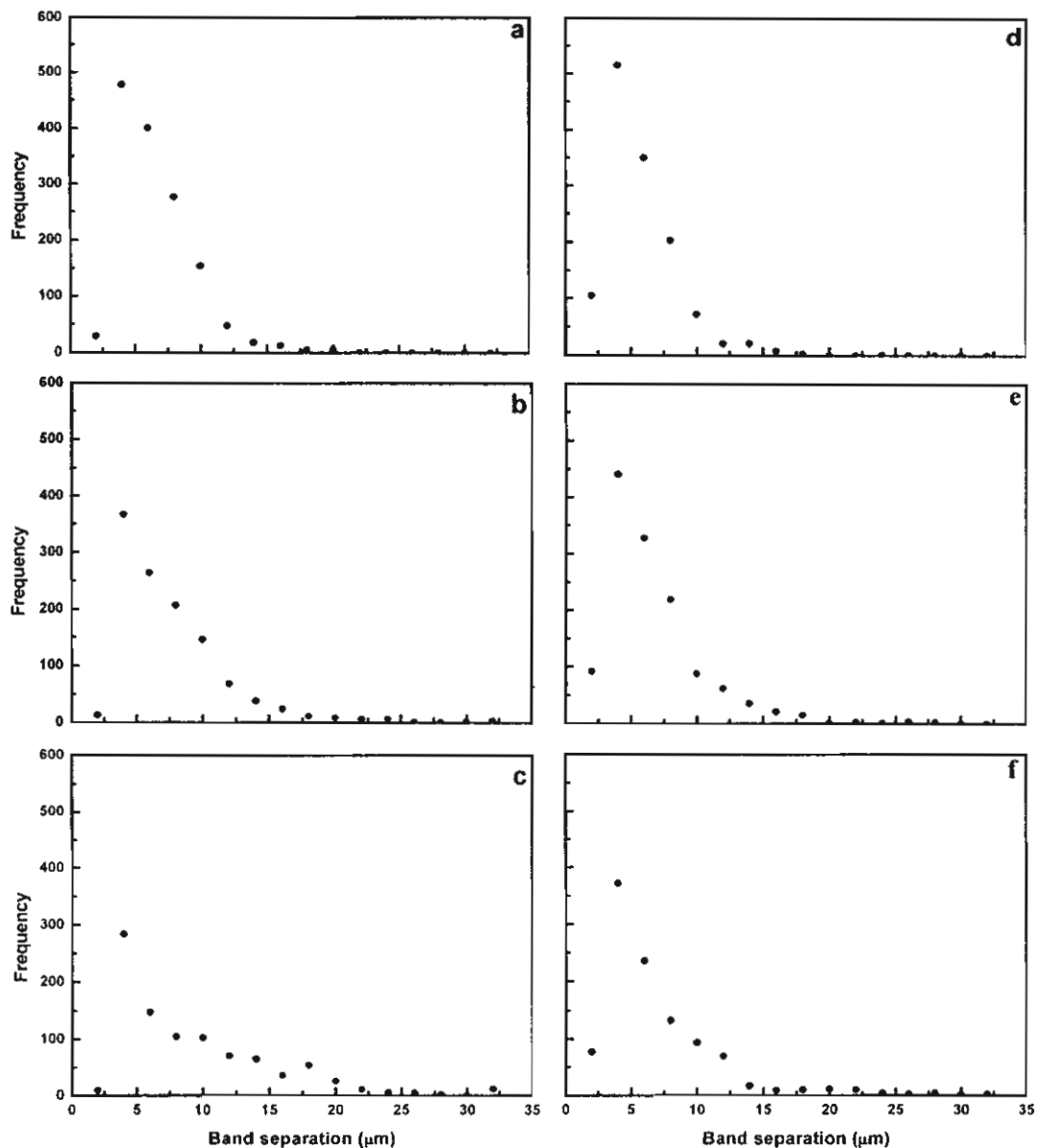
จากธรรมชาติที่แตกต่างของการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และน้ำหนักโมเลกุลต่ำนี้ น่าจะแสดงถึงธรรมชาติในการเกิดของตำหนิที่เหมือนกัน แต่กลไกการดึงยึดที่อาจแตกต่างกัน ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีความกระจ่างนักในเรื่องดังกล่าวนี้

ในระยะต่อมาได้ศึกษาพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง คือ 2208J และ 1600J เพื่อให้เข้าใจอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลต่อพฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีน โดยทั้งสองเกรดนี้ ได้ใช้แผ่นพอลิเอทิลีนที่ควบคุมการเย็นตัวให้เป็นแบบ Q ซึ่งจะช่วยให้สามารถดึงยึดได้ทั้งสองเกรด

ผลการทดลองที่ได้พบว่า พอลิเอทิลีนทั้งสองเกรดจะเกิดตำหนิขึ้น (รูปที่ 23) เมื่อดึงยึดออกถึงอัตราส่วนการดึงยึดค่าหนึ่ง ซึ่งค่านี้จะเพิ่มขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนมีค่าลดลง โดย 2208J จะเริ่มเกิดตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยึด 17 เท่า และ 1600J 25 เท่า อย่างไรก็ตาม ผลการวิเคราะห์ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในแต่ละตัวอย่าง พบว่า ระยะ 4-5 μm ยังคงเป็นตำแหน่งที่มีความถี่สูงที่สุด ตั้งแต่เริ่มเกิดตำหนิ และค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยึดจะเพิ่มขึ้นก็ตาม (รูปที่ 24) แต่สิ่งที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนการดึงยึด คือ การกระจายของระยะระหว่าง entire band ที่ระยะสูง ๆ ซึ่งพบว่า ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีสัดส่วนของระยะห่างที่มากเพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าจะน่าจะเป็นผลมาจากการที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระดับการพันกันของสายโซ่ (chain entanglement) ก่อนข้างมาก เมื่ออัตราส่วนการดึงยึดเพิ่มขึ้น จึงไม่สามารถไหลผ่านกันได้โดยง่าย entire band จึงถูกยึดให้ห่างออกจากกันมากขึ้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ระดับการพันกันของสายโซ่มีน้อย การเลื่อนไหลผ่านกันของสายโซ่จึงเกิดได้ไม่ยากนัก ดังนั้น เมื่อเกิดตำหนิขึ้น และมีระยะ 4-5 μm ระยะนี้จึงคงเดิม แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยึดจะเพิ่มขึ้นอย่างมากก็ตาม เพราะการเพิ่มความยาวเป็นเพียงการเลื่อนของโครงสร้างภายในผ่านกันเท่านั้น ไม่ใช้การถูกดึงให้ยืดออกเหมือนกับในกรณีพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง



รูปที่ 23 ภาพ SEM แสดงตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และถูกดิ่งให้ยืดยอกจากด้วยอัตราส่วนการดิ่งยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และถูกดิ่งให้ยืดยอกจากด้วยอัตราส่วนการดิ่งยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) และ 28.5 เท่า (f).



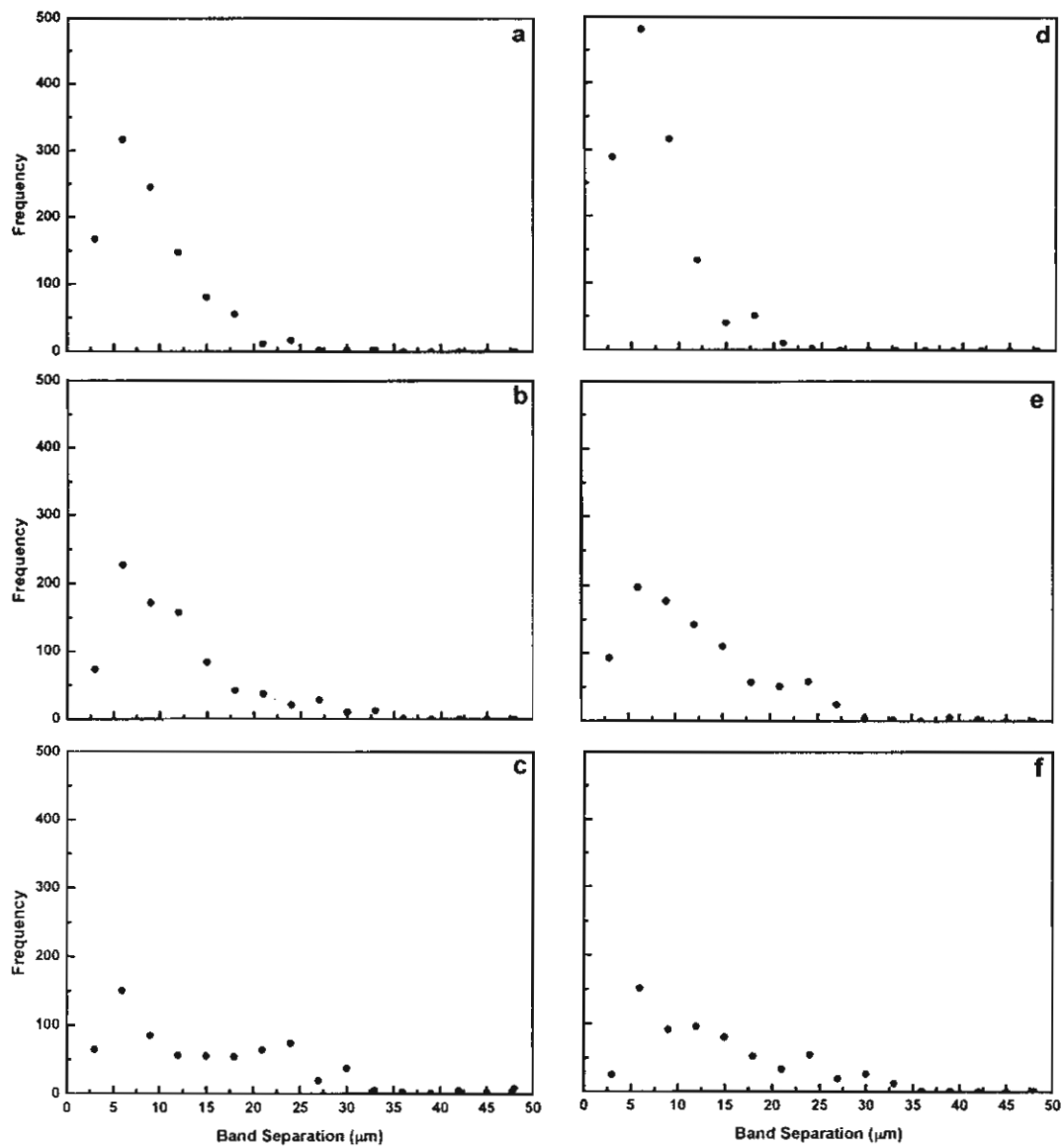
รูปที่ 24 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) and 28.5 เท่า (f).

จากพฤติกรรมการเกิดตำหนิที่แตกต่างกันค่อนข้างมากในพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (6200B) และพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (2208J และ 1600J) ซึ่งคาดว่าน่าจะเกี่ยวข้องกับระดับการพันกันของสายโซ่ โดยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะสามารถถูกดึงยืดได้ง่าย เนื่องจากมีการพันกันของสายโซ่น้อย แต่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระดับการพันกันของสายโซ่สูงมาก จึงยืดได้น้อย อย่างไรก็ตาม การนำพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำไปเตรียมเส้นใยนั้น ไม่สามารถทำได้โดยตรง เนื่องจากความหนืดไม่เหมาะสมกับกระบวนการผลิต ดังนั้น จึงมีแนวคิดที่จะเพิ่มความสามารถในการดึงยืดพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (ซึ่งสามารถ

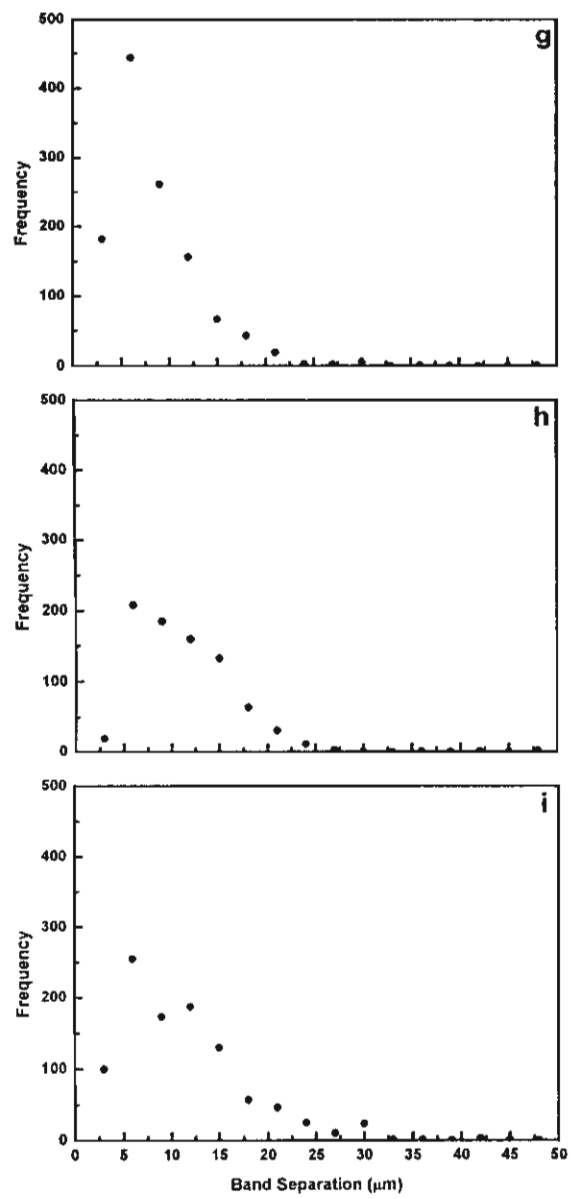
เตรียมเส้นใยได้ง่ายในกระบวนการผลิตจริง) โดยการเติมพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไป ผลการศึกษาพฤติกรรมการดึงยึด และการเกิดตำหนิเป็นดังนี้

พบว่าพอลิเมอร์ผสม 6200B กับ 2208J ในอัตราส่วน 90:10, 50:50 และ 10:90 จะทำให้ได้อัตราส่วนการดึงยึดที่เริ่มเกิดตำหนิเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 13 เท่า ไปเป็น 15.5 เท่า 17.3 เท่า และ 19 เท่า ตามลำดับ และอัตราส่วนการดึงสูงสุดเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 16 เท่า ไปเป็น 18.5 เท่า 23.7 เท่า และ 26.5 เท่า ตามลำดับ เมื่อใช้พอลิเอทิลีน 1600J แทน 2208J ในสัดส่วนเดียวกับข้างต้น พบว่าจะทำให้ได้อัตราส่วนการดึงยึดที่เริ่มเกิดตำหนิเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 13 เท่า ไปเป็น 18 เท่า 20 เท่า และ 21.5 เท่า ตามลำดับ ในขณะที่ อัตราส่วนการดึงยึดสูงสุดเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 16 เท่า ไปเป็น 22.5 เท่า 26.5 เท่า และ 28.5 เท่า ตามลำดับ ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนผสมเหล่านี้แสดงในรูปที่ 25 และ 26 ซึ่งหากเปรียบเทียบกับลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นใน 6200B 2208J หรือ 1600J จะพบว่าพฤติกรรมของพอลิเมอร์ผสมจะอยู่ระหว่างเกรดบริสุทธิ์ทั้งสามชนิด

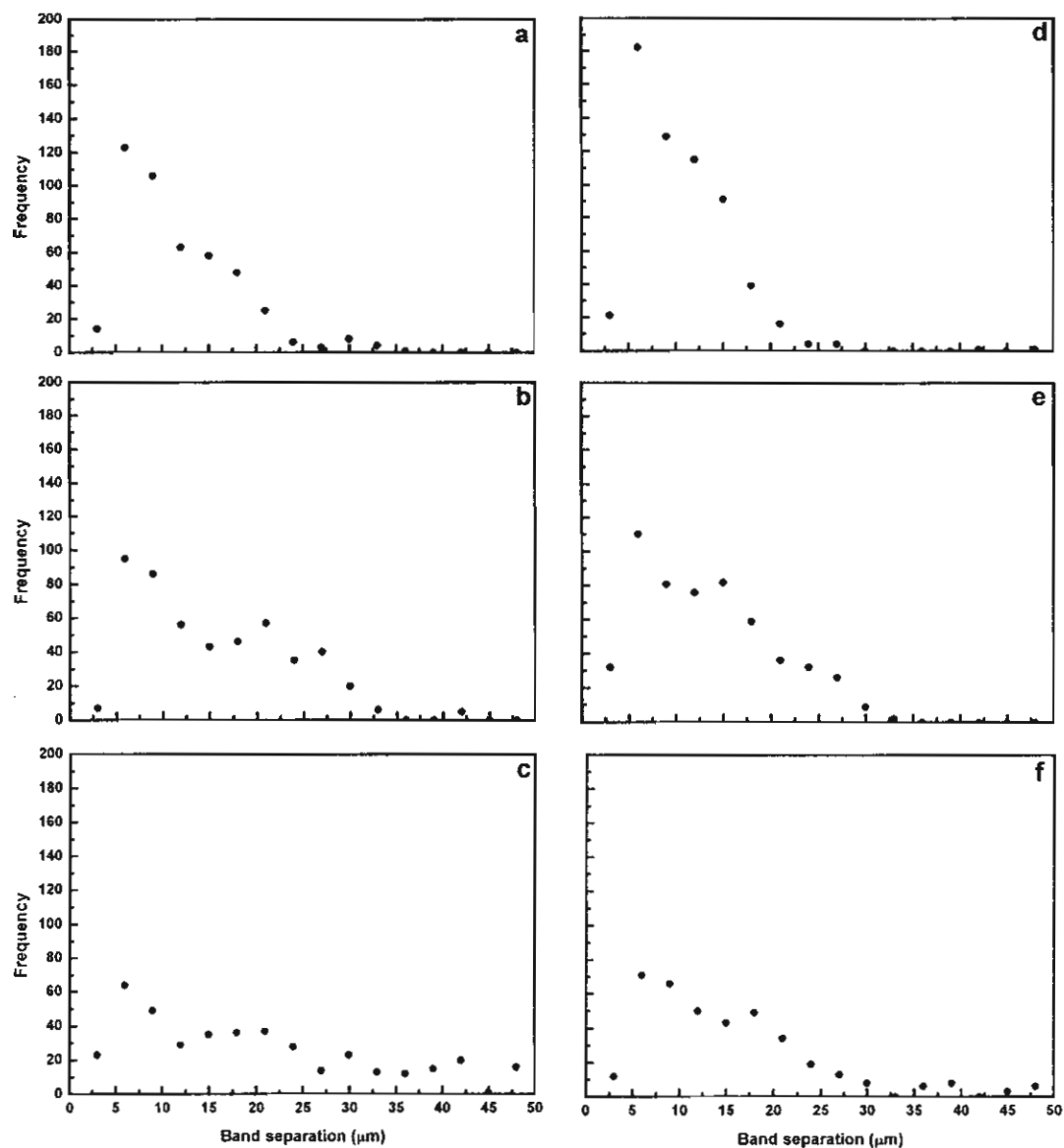
จากผลข้างต้น จึงอาจสรุปได้ว่า สามารถเพิ่มอัตราส่วนการดึงยึดของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้โดยการเติมพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไป โดยทั้งอัตราส่วนการดึงยึดที่เริ่มเกิดตำหนิ และอัตราส่วนการดึงยึดสูงสุด จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของพอลิเอทิลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เติมลงไป แนวคิดดังกล่าวนี้ จะกล่าวถึงอีกครั้ง ในการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง ซึ่งจะนำเสนอในตอนท้ายของรายงานนี้



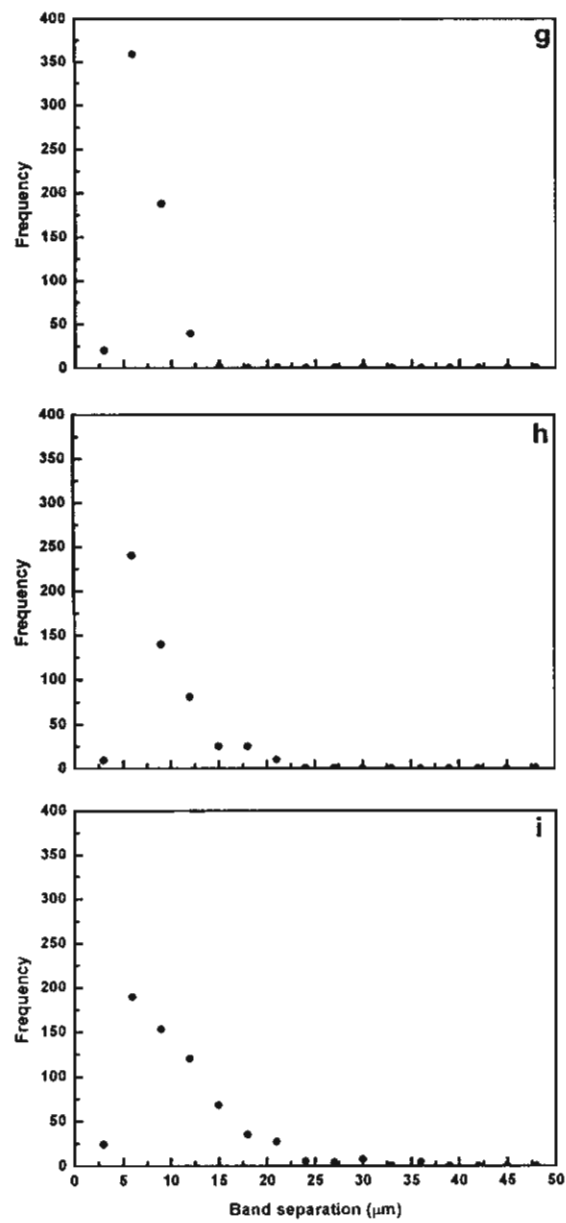
รูปที่ 25 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีน ผสมระหว่างเกรด 6200B:2208J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q ในอัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออก ด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 15.5 เท่า (a), 17 เท่า (b), 18.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืด ออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 17.3 เท่า (d), 21 เท่า (e) and 24.7 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูก ดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 19 เท่า (g), 24.3 เท่า (h) and 26.5 เท่า (i)



รูปที่ 25 (ต่อ)



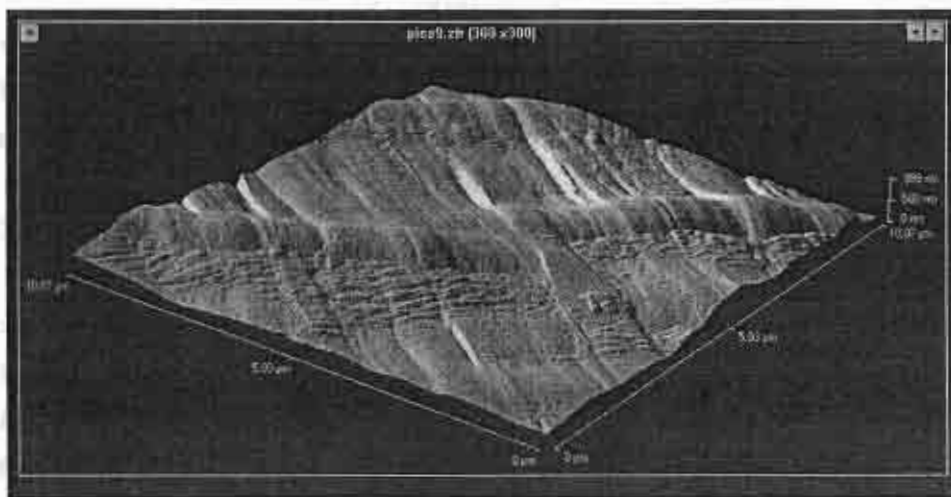
รูปที่ 26 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนผสมระหว่างเกรด 6200B:1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q ในอัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 18 เท่า (a), 20 เท่า (b), 22.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 20 เท่า (d), 23 เท่า (e) and 26.5 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 21.5 เท่า (g), 24.5 เท่า (h) and 28.5 เท่า (i)



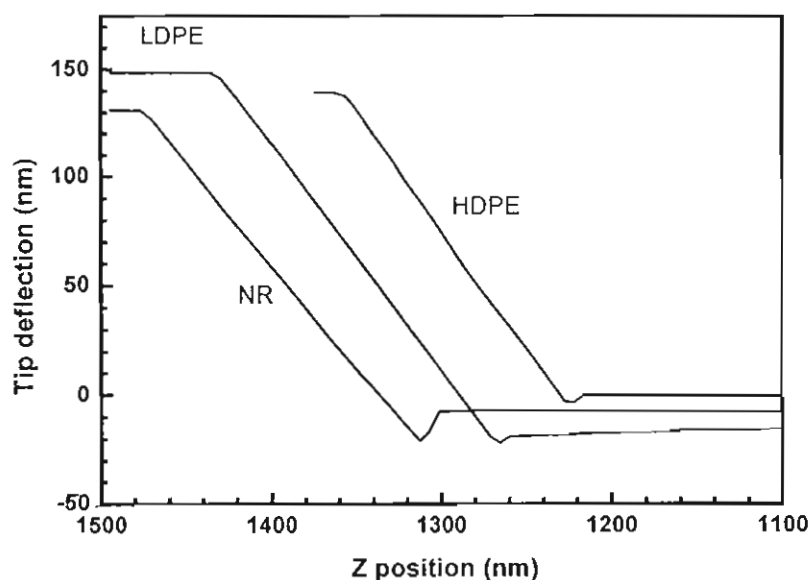
รูปที่ 26 (ต่อ)

4. การศึกษาสมบัติในแต่ละตำแหน่งของตำหนิด้วยอะตอมมิกฟอร์ซไมโครสโกปี (AFM)

ตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนมีลักษณะดังที่ได้แสดงในรูปที่ 20 (ขวา) ซึ่งหากศึกษาด้วย AFM ก็จะได้ภาพดังแสดงในรูปที่ 27 เครื่อง AFM นี้สามารถบันทึกกราฟระหว่างแรงกดของ probe กับระยะทาง (force-displacement curve) ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ได้ โดยได้เริ่มศึกษาลักษณะของกราฟของวัสดุที่มีความแข็งต่างกันมาก ๆ ก่อน คือ ยาง, พอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำ และพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นสูง พบว่ากราฟที่ได้สามารถบอกความแตกต่างของสมบัติเชิงกลของวัสดุเหล่านี้ได้ในระดับหนึ่ง ดังแสดงด้วยกราฟ contact force ในรูปที่ 28 และความชันของกราฟ contact force สำหรับวัสดุแต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 6



รูปที่ 27 ภาพ AFM ของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน



รูปที่ 28 กราฟ contact force ของยางธรรมชาติ (NR) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LLDPE) และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE)

ตารางที่ 6 ความชันของกราฟ contact force ที่ได้จากวัสดุต่าง ๆ ที่แสดงในรูปที่ 28

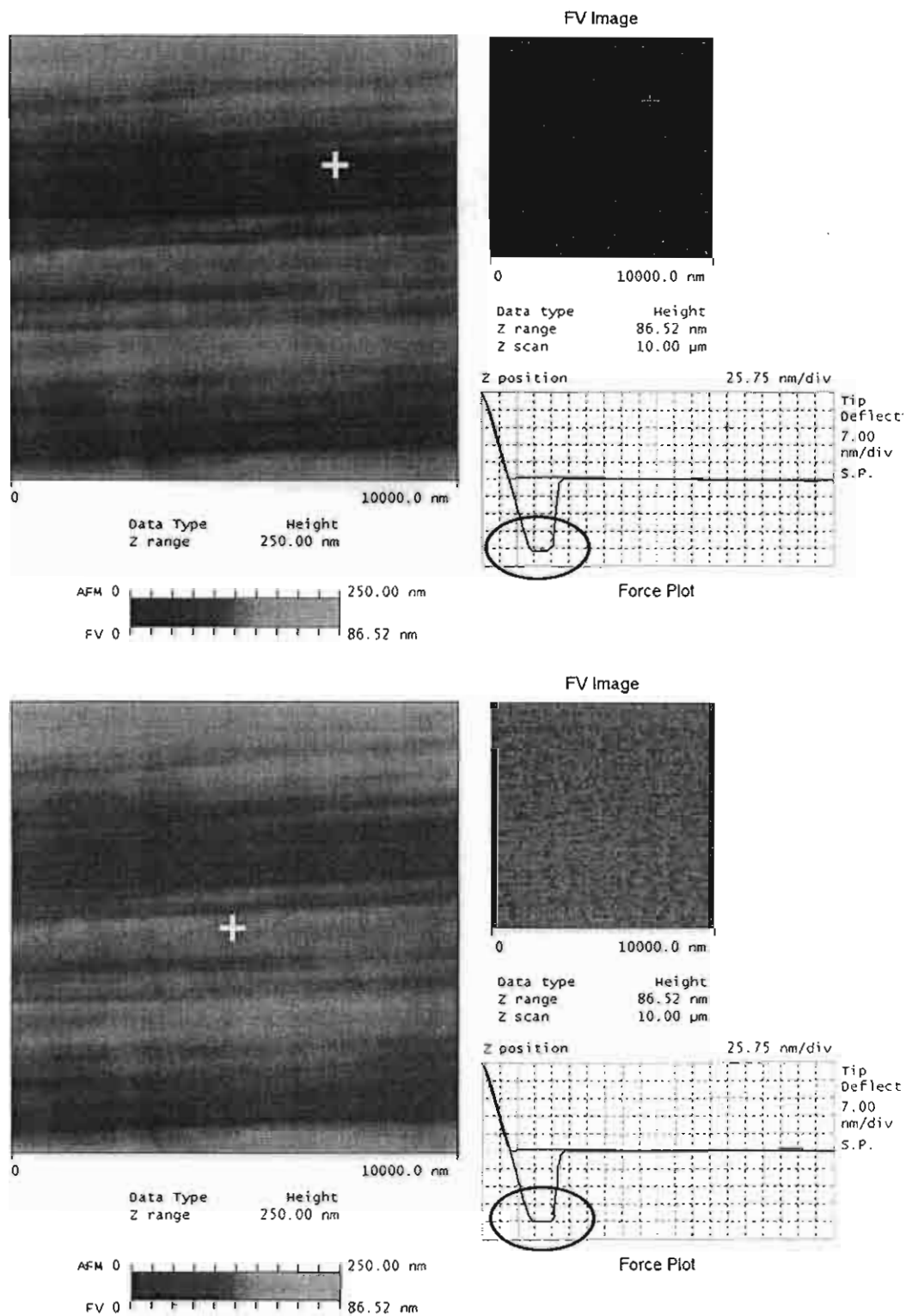
ตัวอย่าง	ความชัน
HDPE	36.80
LDPE	30.82
NR	27.07

จากความชันของกราฟ contact force ที่แสดงในตารางที่ 6 จะเห็นว่า ความชันของกราฟนั้น สัมพันธ์กับความแข็งในระดับมหภาคของวัสดุต่าง ๆ ที่นำมาทดสอบแนวคิด ดังนั้น จึงอาจอนุมานได้ว่า สามารถใช้ AFM ในลักษณะเดียวกันนี้ ในการศึกษาสมบัติเชิงกลในบริเวณต่าง ๆ ของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนได้ ซึ่งหากแต่ละบริเวณของตำหนิมีความแตกต่างกันในด้านสมบัติเชิงกลแล้ว ก็สามารถที่จะใช้ความแตกต่างนี้ในการสร้างภาพ (image) force-volume ของตำหนิเหล่านี้ได้ และภาพที่ได้น่าจะสามารถเชื่อมโยงให้เห็นการเกิดขึ้น หรือพัฒนาของตำหนิเหล่านี้ได้เช่นกัน

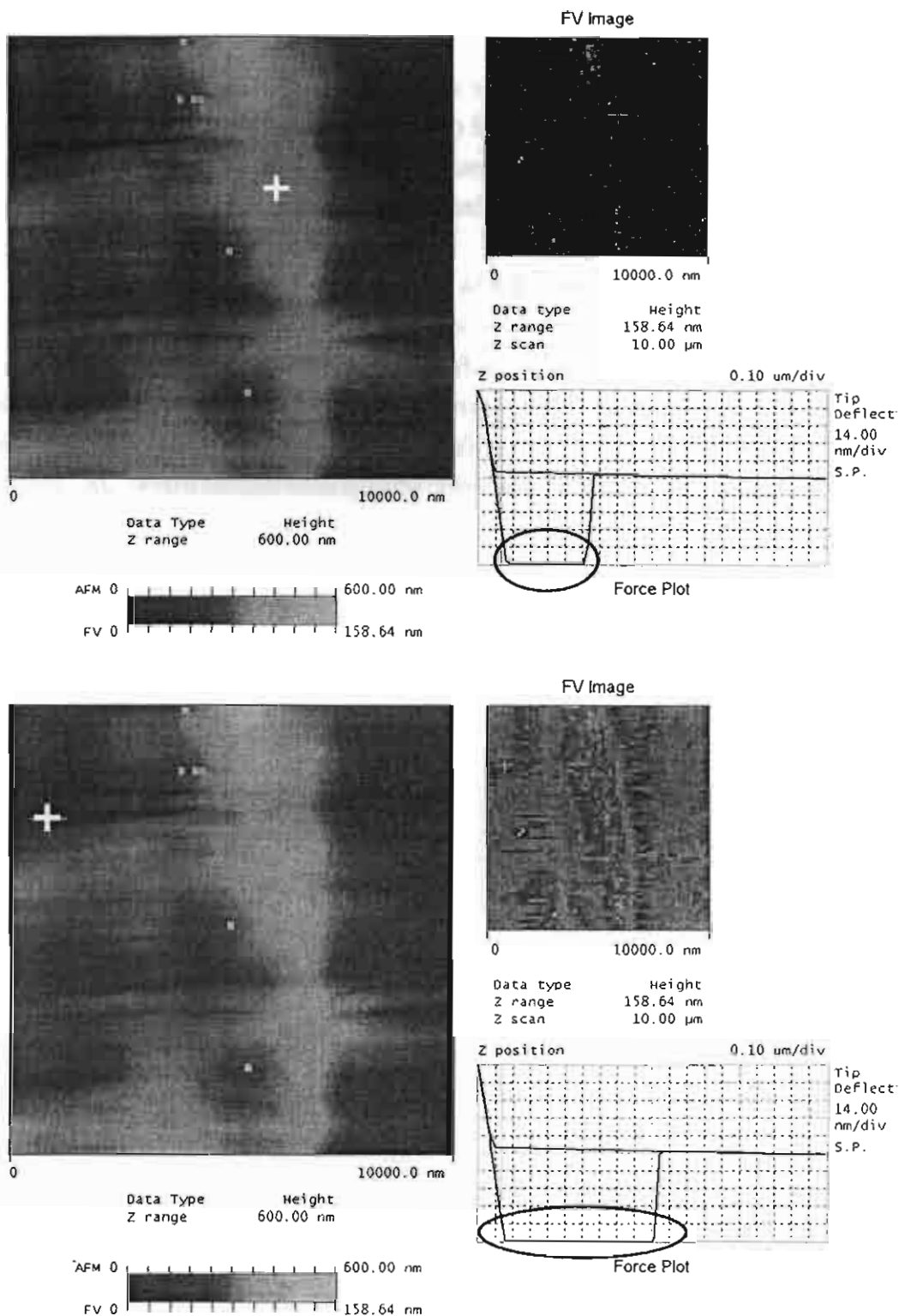
เมื่อนำแนวคิดข้างต้นไปใช้ในการศึกษาโครงสร้างภายในของตัวอย่างพอลิเอทิลีน 6200B ที่ผ่านการยืดด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 9 เท่า (ยังไม่เกิดตำหนิ) และ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) พบว่า ความชันของกราฟ contact force ในแต่ละบริเวณของตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน และหากใช้ความชันของกราฟของแต่ละตำแหน่งในการสร้างภาพ force volume จะพบว่าไม่สามารถบอกความแตกต่างของแต่ละตำแหน่งบนตัวอย่างได้เลย ไม่ว่าตัวอย่างจะเกิดตำหนิ หรือไม่เกิดตำหนิเลยก็ตาม แต่หากพิจารณาแรงยึดติด (แรงที่ใช้ในการดึงหัววัด หรือเข็มวัดให้หลุดออกจากพื้นผิว) จะพบความแตกต่างที่ค่อนข้างมากในแต่ละบริเวณของตัวอย่างที่เกิดตำหนิ ซึ่งความชัน และค่าแรงยึดติดของแต่ละตำแหน่งแสดงดังตารางที่ 7 ค่าแรงยึดติดที่แตกต่างกันค่อนข้างมากนี้ ทำให้สามารถใช้เป็นเกณฑ์ที่ดีในการสร้างภาพ force volume ซึ่งจะช่วยให้สามารถจำแนกสมบัติของแต่ละบริเวณของตำหนิได้ ภาพ force volume ที่สร้างขึ้นจากการใช้ค่าแรงยึดติดสำหรับตัวอย่าง 6200B ที่ดึงยืด 9 เท่า และ 16 เท่า แสดงดังรูปที่ 29 และ 30 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า สำหรับตัวอย่างที่ยืด 9 เท่า และยังไม่เกิดตำหนิเกิดขึ้นนั้น ภาพ force volume ด้านมุมมองของรูป จะไม่มีรายละเอียดใด ๆ เลย และเมื่อเปรียบเทียบกับ force curve ในแต่ละตำแหน่งบนภาพความสูงทางซ้ายมือ (บริเวณที่ทำเครื่องหมาย +) จะเห็นว่า force curve ทางด้านล่างขวามือ (ภายในวงรี) ของแต่ละตำแหน่งมีลักษณะที่คล้ายคลึงกันมาก ซึ่งเป็นเหตุผลว่า เหตุใดภาพที่สร้างขึ้นจึงไม่มีรายละเอียดใด ๆ

ตารางที่ 7 ความชันของกราฟ contact force และค่าแรงยึดติดสำหรับตำแหน่งต่าง ๆ ของพื้นผิว หรือตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน 6200B ที่ดึงยืด 9 เท่า และ 16 เท่า

ตัวอย่าง 6200B	ความชัน	แรงยึดติด (Adhesion force) (nN)
9x	53	30.07
16x (band)	54	227.36
16x (pocket)	45	372.71



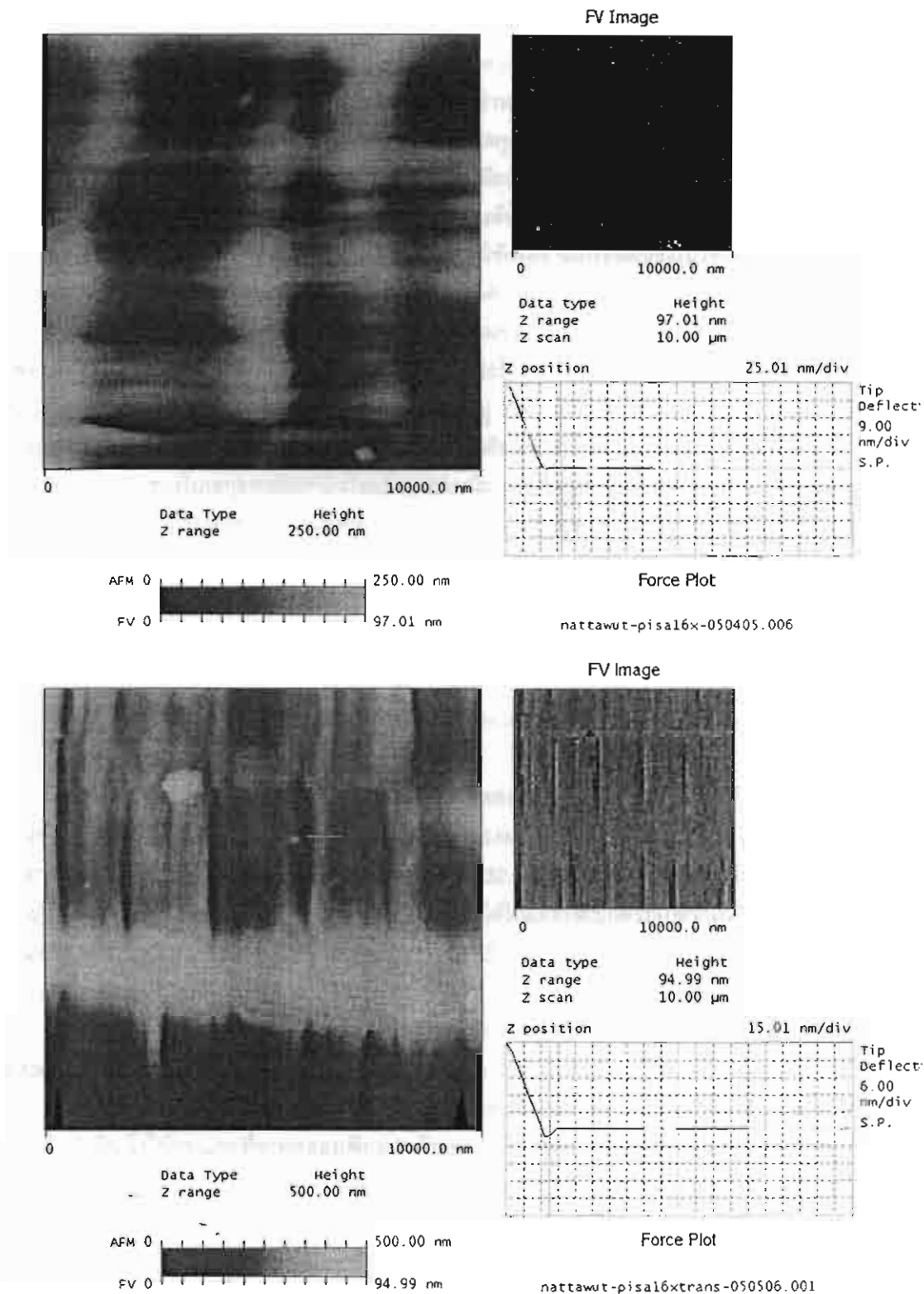
รูปที่ 29 ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 9 เท่า (ยังไม่เกิดตำหนิ) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะเหมือนกัน สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในแต่ละภาพของความสูงด้านซ้ายมือ



รูปที่ 30 ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะแตกต่างกันอย่างมาก สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในบริเวณ band และ pocket ของตำหนิที่เห็นในภาพความสูงด้านซ้ายมือ

หากพิจารณาภาพ force volume ของตัวอย่างที่ดัดยัด 16 เท่า ซึ่งมีตำหนิเกิดขึ้นแล้ว ดังแสดงในรูปที่ 30 จะเห็นว่าภาพ force volume (มุมบนขวา) มีลักษณะที่สอดคล้องกับภาพความสูง (ซ้าย) ซึ่งภาพทั้งสองนี้ได้จากหลักการที่แตกต่างกัน และเมื่อพิจารณา force curve ของแต่ละบริเวณของตำหนิ (บริเวณที่ทำเครื่องหมาย +) จะพบว่า force curve ทางด้านล่างขวามือ (ภายในวงรี) ที่ได้แตกต่างกันอย่างมาก จึงเป็นเหตุผลให้เห็นภาพใน force volume เพื่อเป็นการยืนยันว่าสามารถใช้ความแตกต่างของแรงยึดติดในแต่ละตำแหน่งในการสร้างภาพ force volume ที่สอดคล้องกับภาพความสูงได้ จึงได้ทำการสร้างภาพ force volume ในบริเวณอื่น ๆ ของตัวอย่างที่เกิดตำหนิ ซึ่งภาพที่ได้แสดงดังรูปที่ 31

จากผลที่แสดง จะสามารถสรุปได้ว่า สามารถใช้ AFM ในการบอกความแตกต่างของสมบัติเชิงกลในแต่ละบริเวณของตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนได้ ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันมากพอที่จะทำให้เห็นภาพ force volume ที่ชัดเจน คือ แรงยึดติด (แรงที่ใช้ในการดึงหัววัด หรือเข็มวัดให้หลุดออกจากพื้นผิว) ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าแรงยึดติดที่แสดงในตารางที่ 7 อาจเสนอได้ว่า เมื่อตัวอย่างถูกดัดให้มีอัตราส่วนการดัดเพิ่มขึ้น ค่าแรงยึดติดจะมากขึ้น ดังนั้น ความแตกต่างของค่าแรงยึดติดในแต่ละบริเวณของตำหนิน่าจะเกิดจากการที่แต่ละบริเวณถูกดึงให้ยึดออกไม่เท่ากัน โดยบริเวณที่เป็น band หรือแถบ จะถูกยึดน้อยกว่าบริเวณที่เป็น pocket



รูปที่ 31 ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) จากหลาย ๆ บริเวณในตัวอย่าง เพื่อแสดงให้เห็นว่าสามารถสร้างภาพ Force volume ขึ้นมาได้ในลักษณะเดียวกันกับที่แสดงในรูปที่ 30

5 การศึกษาตัวอย่างที่ผ่านการดึงด้วย solid-state ^{13}C NMR

ในการใช้ solid-state ^{13}C NMR เพื่อศึกษาพฤติกรรมของโมเลกุลในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่ถูกดึงยืดแล้วนั้น เพื่อต้องการศึกษาอิทธิพลของการดึงต่อการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นกับโมเลกุล เนื่องจากคำหันทันที่เกิดขึ้น ดังที่ได้แสดงมาแล้วข้างต้นว่า สมบัติในแต่ละตำแหน่งของคำหันทันนั้นแตกต่างกัน และ solid-state ^{13}C NMR นั้นเป็นเทคนิคที่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมของโมเลกุล หรือส่วนของโมเลกุลได้ จึงน่าสนใจที่จะนำมาใช้ในการศึกษา เพื่อเป็นการสร้างความเข้าใจพื้นฐาน จะได้กล่าวถึงหลักการเบื้องต้นที่ทำให้สามารถใช้ solid-state ^{13}C NMR ในการศึกษาพฤติกรรมของโมเลกุลดังกล่าวข้างต้นได้

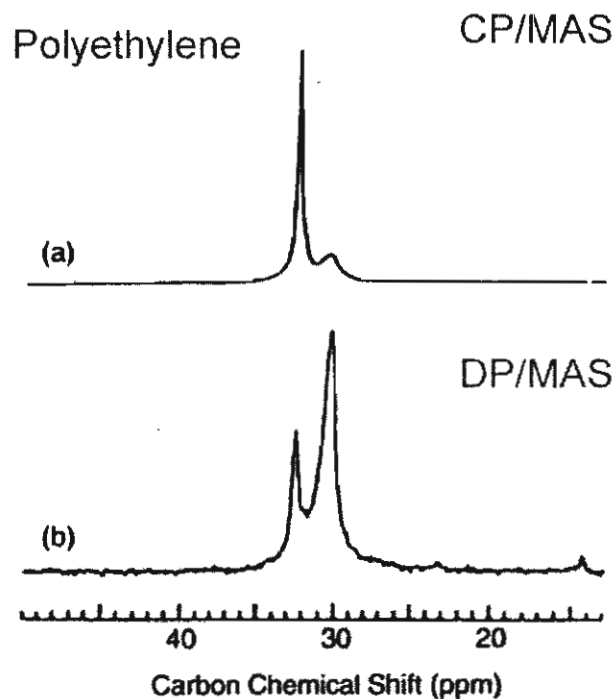
โดยทั่วไปแล้ว การใช้ NMR นั้น ส่วนใหญ่เป็นการใช้เพื่อจำแนกชนิดของโปรตอน หรือคาร์บอน ว่ามีโครงสร้างทางเคมีอย่างไร และสร้างพันธะอยู่กับอะตอมชนิดใด ผลที่ได้จากการใช้ NMR คือ โครงสร้างทางเคมี แต่สำหรับพอลิเอทิลีนแล้ว โครงสร้างทางเคมีนั้นทราบกันแน่ชัดอยู่แล้ว ว่าเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว และเป็นสายโซ่ตรง อย่างไรก็ตาม แม้ว่าโครงสร้างทางเคมีจะเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวแบบโซ่ตรง ซึ่งหมายถึงว่า ควรจะมีสัญญาณของ ^{13}C NMR เพียงค่าเดียวคือ สัญญาณของหมู่ CH_2 แต่ในความเป็นจริงแล้ว พอลิเอทิลีนของแข็ง จะมีสัญญาณเกิดขึ้นที่หลายตำแหน่ง เนื่องจากสภาพแวดล้อม (การประกอบกันเป็นผลึก) และรูปร่างของโมเลกุล (conformation) ของโมเลกุลพอลิเอทิลีนในผลึกแต่ละชนิด หรือในบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) นั้นแตกต่างกัน ซึ่งสิ่งเหล่านี้มีผลต่อตำแหน่งของสัญญาณ หรือ chemical shift โดยตำแหน่งที่ได้มีการพิสูจน์แล้วสำหรับพอลิเอทิลีน สำหรับผลึกแต่ละชนิด และในแต่ละบริเวณ มีดังนี้

ผลึกชนิด Monoclinic (โมเลกุลมีรูปร่างแบบ <i>all-trans</i>)	สัญญาณปรากฏที่	34.2 ppm
ผลึกชนิด Orthorhombic (โมเลกุลมีรูปร่างแบบ <i>all-trans</i>)	สัญญาณปรากฏที่	33.0 ppm
โมเลกุลบริเวณรอยต่อผลึก-อสัณฐาน (interfacial)	สัญญาณปรากฏที่	31.0 ppm
โมเลกุลบริเวณอสัณฐาน ที่เปลี่ยนแปลงรูปร่างตลอดเวลา (rubbery amorphous)		30.5 ppm

นอกจากตำแหน่งที่สัญญาณปรากฏจะขึ้นกับรูปร่างของโมเลกุลในแต่ละตำแหน่งดังแสดงข้างต้นแล้ว ความเข้มของสัญญาณที่ได้ ยังขึ้นอยู่กับอัตราการสลายไปของความเป็นแม่เหล็กของนิวเคลียสเหล่านั้นอีกด้วย ซึ่งสามารถติดตามได้ด้วยโปรแกรมพัลส์ที่เหมาะสม รูปที่ 32 แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัม ของพอลิเอทิลีนที่บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเห็นว่าสัญญาณที่ได้ในแต่ละสเปกตรัมเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกัน แต่ความเข้มของแต่ละสัญญาณแตกต่างกัน ทั้งนี้เป็นผลมาจากอัตราการสลายไปของความเป็นแม่เหล็กของนิวเคลียสในแต่ละตำแหน่งแตกต่างกัน

ดังนั้น หากใช้โปรแกรมพัลส์ที่เหมาะสม จะสามารถจำแนกหมู่ CH_2 ในแต่ละบริเวณของตัวอย่าง (ผลึก ออสัณฐาน รอยต่อ หรืออื่น ๆ) ออกเป็นส่วน ๆ ตามพฤติกรรมของหมู่ CH_2 ได้

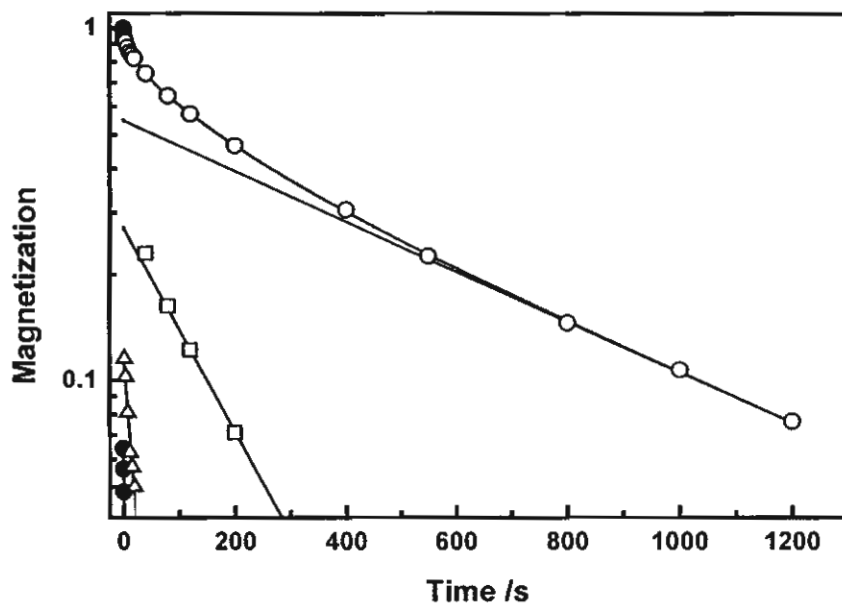
เนื่องจากการทดลอง solid-state ^{13}C NMR ใช้เวลานานมาก ประกอบกับเวลาของเครื่องมือมีค่อนข้างจำกัด ดังนั้น จึงได้วางแผนที่จะทดลองเพียง 3 ตัวอย่าง คือ พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำที่สุด (6200B) และพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูงที่สุด (1600J) ซึ่งมีการเกิดคำหันทันที่อัตราส่วนการดึงยืดต่ำ และสูงที่สุดตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ได้ทำการทดลองเพิ่มเติมโดยใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลเพิ่มขึ้นอีก (หรือมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง) (KM490K) เพื่อพิสูจน์สมมุติฐานที่เกี่ยวข้องสัดส่วนของบางองค์ประกอบกับน้ำหนักโมเลกุล โดยตัวอย่างพอลิเอทิลีนนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากศาสตราจารย์ Fumitaka Horii แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต



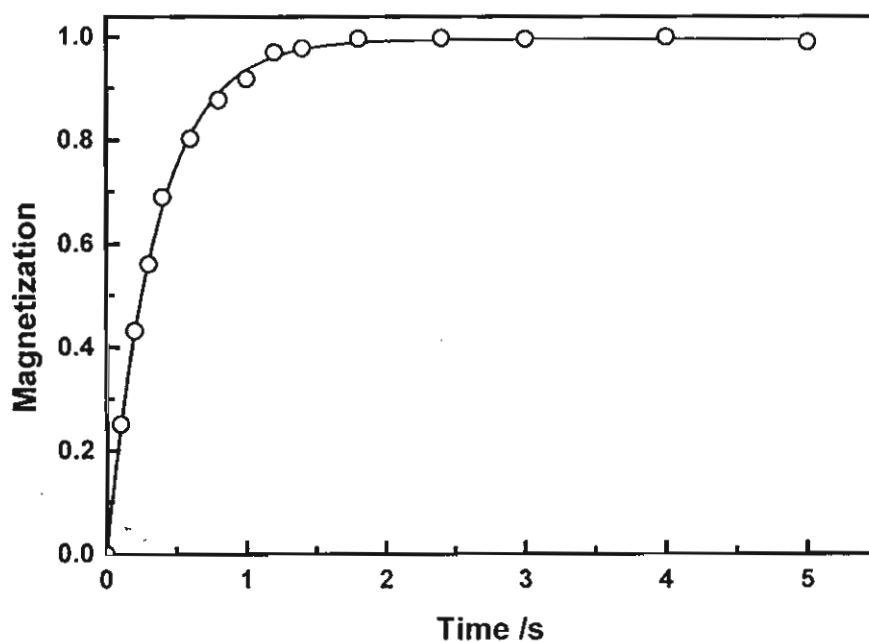
รูปที่ 32 ^{13}C NMR สเปกตรัม ของพอลิเอทิลีนที่บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะให้ความเข้มของสัญญาณในแต่ละตำแหน่งแตกต่างกัน โดยสเปกตรัมด้านบนใช้โปรแกรมแบบ CP และด้านล่าง DP

การศึกษาตัวอย่างด้วย solid-state ^{13}C NMR ได้เริ่มศึกษาตัวอย่างที่มีแนวโน้มในการเกิดตำหนิสูง คือ พอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q รูปที่ 33 แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ถูกดัดให้มีความถี่ส่วนการดัดเท่ากับ 9 (DPE9) 12 (DPE12) และ 16 เท่า (DPE16) บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์แบบ CP จะเห็นว่า ตัวอย่างมีสัญญาณที่ตำแหน่งของผลึกแบบ orthorhombic สูงมาก และปริมาณอสัณฐาน (บริเวณไหล่ขวาของพีค) ลดลงตามอัตราส่วนการดัดที่สูงขึ้น ในการวัด relaxation time ของส่วนที่เป็นผลึก หรือส่วนที่มีโครงสร้างเป็นแบบ *all-trans* ที่มี chemical shift ใกล้เคียงกับ Orthorhombic crystalline phase (33 ppm) นั้นสามารถแบ่งตาม spin-lattice relaxation behaviour หรือค่า $T_{1\rho}$ ได้เป็น 4 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 34 ลักษณะเช่นนี้ พบในทุกตัวอย่างที่ศึกษาของ 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q คือ อัตราส่วนการดัด 9 เท่า 12 เท่า และ 16 เท่า ซึ่งโดยทั่วไปแล้วในพอลิเอทิลีนโดยทั่วไป แม้จะมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน แต่ก็จะสามารถแบ่งได้เพียง 3 ส่วนเท่านั้น [21-24] โดยส่วนที่ 4 นี้ จะได้นำเสนอต่อไปว่า ควรจะมีโครงสร้างเป็นอย่างไร

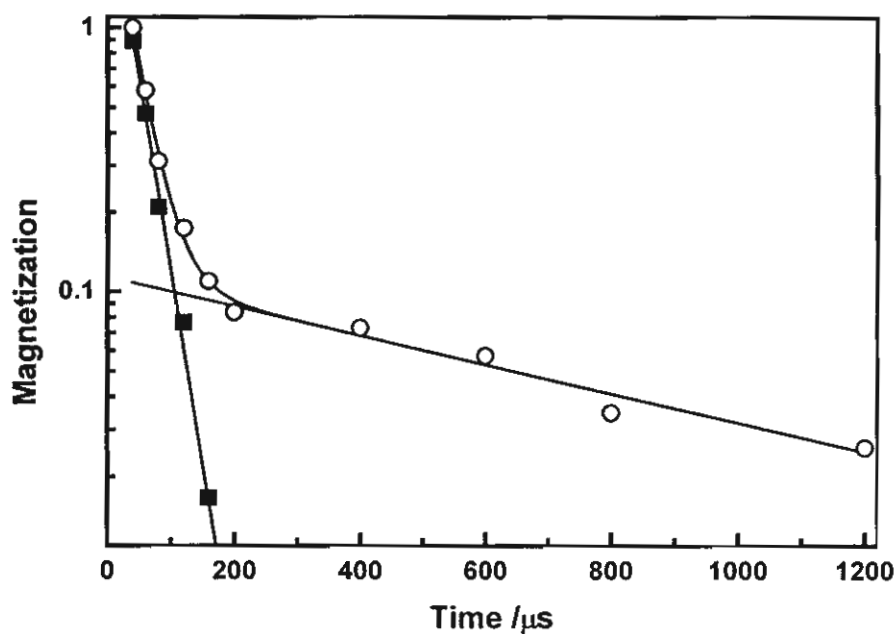
เพื่อให้สามารถแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ออกจากกันได้อีก จึงได้ทำการวัดค่า ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm พบว่าไม่สามารถแยกองค์ประกอบที่ตำแหน่งนี้ได้ ดังแสดงในรูปที่ 35 แต่หากทำการวัดค่า ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในตำแหน่งเดียวกันแทน จะพบว่าสามารถแยกเป็นองค์ประกอบย่อยที่มีค่า ^{13}C spin-spin relaxation time ที่แตกต่างกันได้ ดังแสดงในรูปที่ 36 ดังนั้น จึงอาจกล่าวได้ว่าหมู่ CH_2 ในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่นำมาศึกษานี้ สามารถจำแนกออกไปเป็นองค์ประกอบย่อยอย่างน้อย 6 องค์ประกอบที่มีพฤติกรรม หรือ dynamic แตกต่างกัน โดยพฤติกรรมเช่นนี้ พบในทุกตัวอย่าง (อัตราส่วนการดัด 9 เท่า 12 เท่า และ 16 เท่า) เพื่อให้สามารถกำหนดตำแหน่งของโครงสร้างที่ 4 ซึ่งพบใหม่ข้างต้น จึงได้ทดลองบันทึกสเปกตรัมด้วย delay time สั้นมาก ๆ (เนื่องจากส่วนนี้มีค่า $T_{1\rho}$ ที่สั้นมาก ๆ) ผลที่ได้สำหรับแต่ละตัวอย่าง แสดงในรูปที่ 37 ซึ่งจะเห็นได้ว่าหมู่ CH_2 ที่มีตำแหน่งของสัญญาณเทียบเท่ากับส่วนที่อยู่ในผลึก (33 ppm) สามารถเคลื่อนตัวได้รวดเร็วใกล้เคียงกับส่วนอสัณฐาน (พีคใหญ่ทางขวามือที่ตำแหน่งประมาณ 31 ppm)



รูปที่ 34 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 16 เท่า

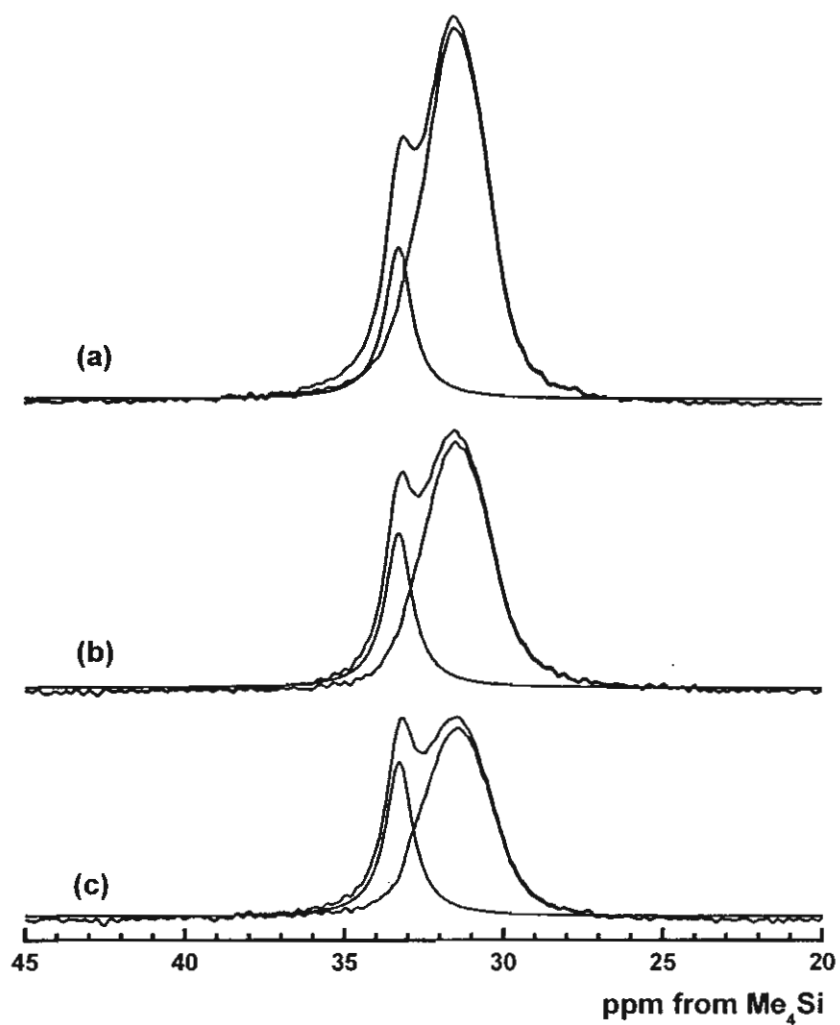


รูปที่ 35 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 16 เท่า

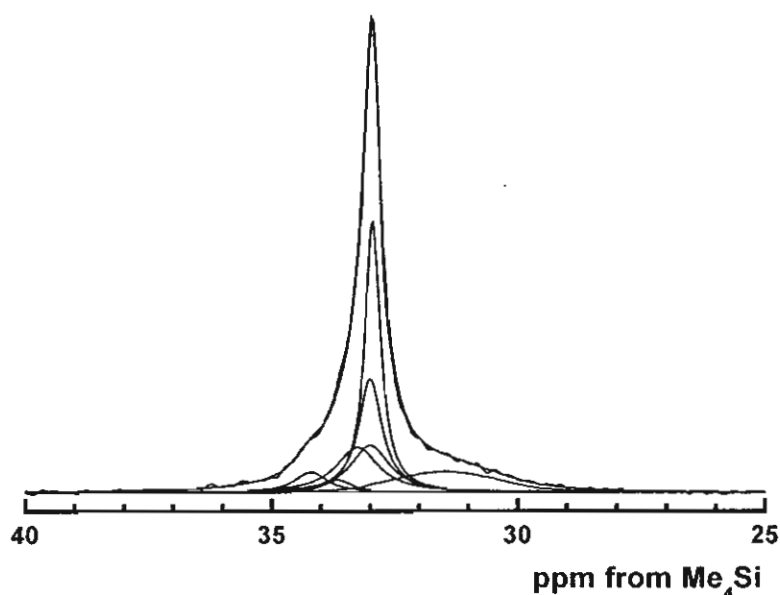
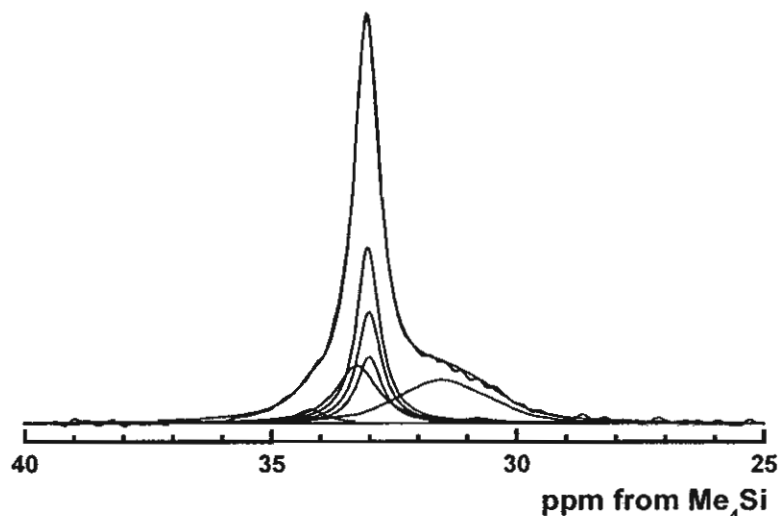


รูปที่ 36 พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการตั้งยัด 16 เท่า

อย่างไรก็ตาม ส่วนที่ 4 ที่พบนี้ มีค่า chemical shift สูงกว่าตำแหน่งของพีคพอลิเอทิลีนในส่วนที่เป็นผลึก ประมาณ 0.25 ppm และมีค่า $T_{1\rho}$ ที่สั้นมาก ๆ ในระดับ 1 วินาที จากลักษณะเช่นนี้ จึงได้มีการเสนอว่า พีคดังกล่าวนี้อาจเป็นสายโซ่ที่มีรูปร่างเป็น *all-trans* แต่อยู่ในส่วนที่ไม่เป็นผลึก หรือคือ taut-tie molecules ที่เชื่อมระหว่างผลึก การพบลักษณะดังกล่าวข้างต้น สามารถยืนยันได้โดยการวิเคราะห์รูปร่าง (lineshape analysis) ของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของตัวอย่าง ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 38 ซึ่งจะเห็นว่าพีคที่บริเวณ 33 ppm นั้นประกอบด้วย 4 พีคย่อย สำหรับผลการวิเคราะห์จะได้กล่าวถึงอีกครั้งในตอนท้าย



รูปที่ 37 ^{13}C DD/MAS NMR สเปกตรัมแบบ partially relaxed บันทึกด้วยพัลส์เดี่ยว 90 องศา (single pulse) ใช้ recycle delay เท่ากับ 0.5 วินาที และแยกด้วย Lorentzian curve ที่ตำแหน่ง 33.25 ppm สำหรับตัวอย่างที่มีอัตราส่วนการดิงยิด 9 (a) 12 (b) และ 16 เท่า (c)

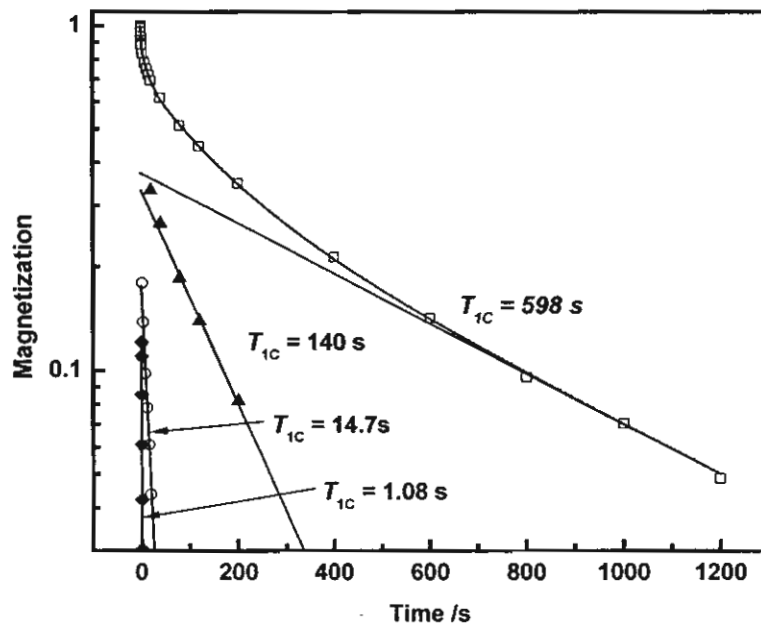


รูปที่ 38 การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่าน การทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืด 9 เท่า (บน) และ 16 เท่า (ล่าง)

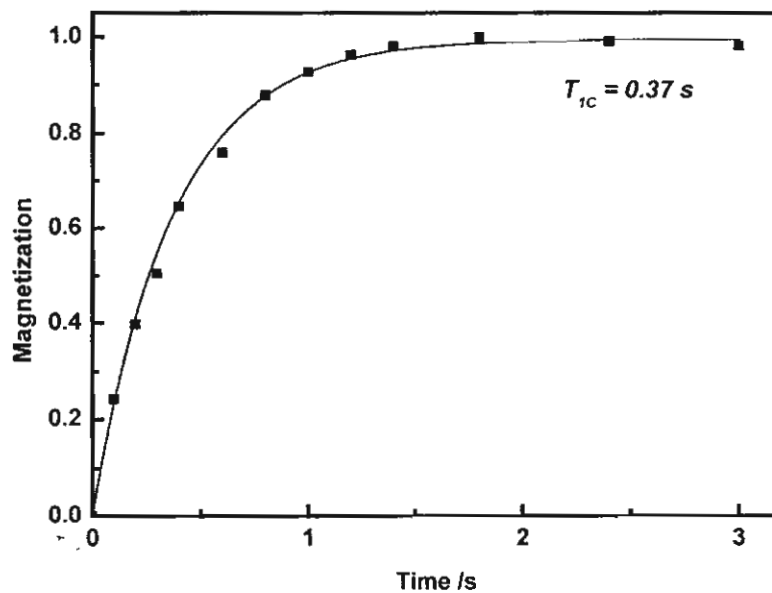
การพบส่วนที่ 4 ซึ่งน่าจะเป็นโมเลกุลที่มีรูปร่าง *all-trans* ในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมีแนวโน้มใน การเกิดตำหนิสูงนี้ อาจเกี่ยวข้องในทางใดทางหนึ่งกับการเกิดตำหนิ แม้ว่าพบในทุกตัวอย่างทั้งที่ตำหนิยังไม่ พัฒนา (สังเกตไม่เห็นภายใต้กล้องจุลทรรศน์) หรือที่ตำหนิพัฒนาอย่างเต็มที่แล้วก็ตาม

เพื่อเป็นการยืนยันผลที่พบในตัวอย่าง 6200B ที่แสดงข้างต้น จึงได้ยืนยันผลโดยการศึกษาเพิ่มเติมในตัวอย่าง 1600J ซึ่งมีดัชนีการไหลสูง ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 40-43 จะเห็นว่า พฤติกรรมของโมเลกุลในตัวอย่าง 1600J มีลักษณะคล้ายกับที่สังเกตได้ในตัวอย่าง 6200B คือ โมเลกุลในผลึกซึ่งมีโครงสร้างแบบ *all-trans* นั้นยังคงสามารถแบ่งตาม spin-lattice relaxation behaviour หรือค่า $T_{1\rho}$ ได้เป็น 4 ส่วน เช่นเดียวกับใน 6200B (เปรียบเทียบรูปที่ 34 กับรูปที่ 39) สำหรับส่วนที่เป็นอสัณฐานนั้น ก็ยังมีพฤติกรรมที่ไม่แตกต่างกัน (เปรียบเทียบรูปที่ 35 กับรูปที่ 40 และรูปที่ 36 กับรูปที่ 41) จากจำนวนองค์ประกอบที่พบอย่างน้อย 6 องค์ประกอบในตัวอย่าง 1600J นี้ จึงได้ยืนยันได้โดยการวิเคราะห์รูปร่าง (lineshape analysis) ของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของตัว

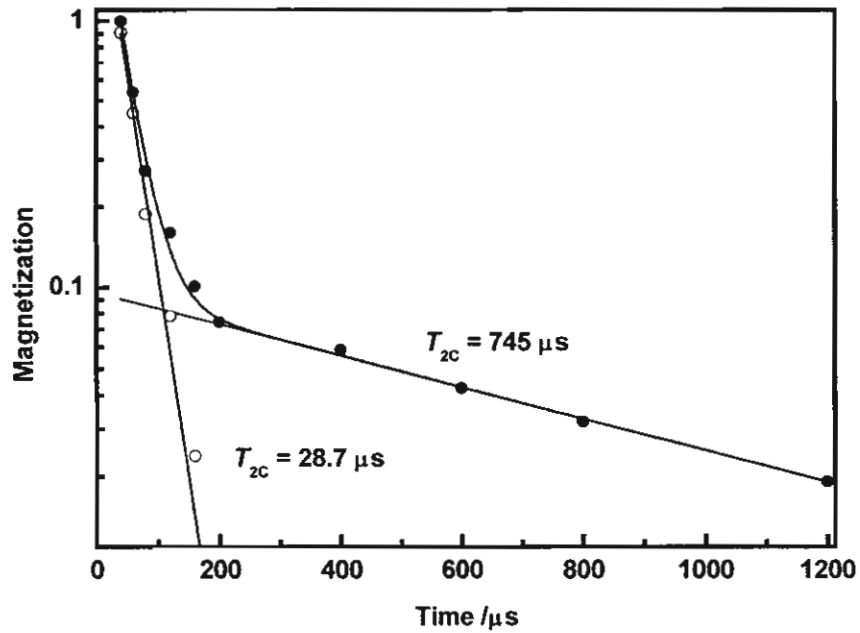
อย่างดังกล่าว ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 42 ซึ่งจะเห็นว่าพีกที่บริเวณ 33 ppm นั้นประกอบด้วย 4 พัลย่อย ในลักษณะที่คล้ายกับที่พบในตัวอย่าง 6200B (รูปที่ 38)



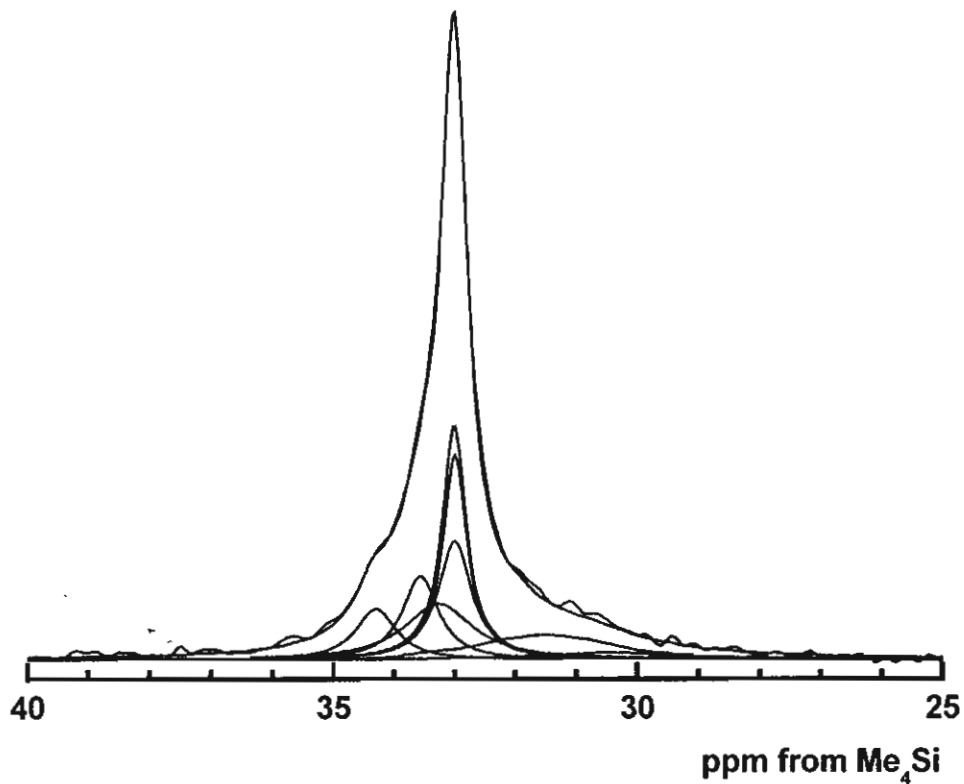
รูปที่ 39 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยัด 31 เท่า



รูปที่ 40 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยัด 31 เท่า



รูปที่ 41 พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการตั้งยัด 31 เท่า



รูปที่ 42 การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการตั้งยัด 31 เท่า.

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลจาก solid-state ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ (6200B 1600J และ KM490K) ดังได้แสดงตัวอย่างในรูปที่ 38 และ 42 สามารถรวบรวมได้ดังแสดงในตารางที่ 8-10

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ

	Line 1	Line 2	Line 3	Line 4	Line 5	Line 6	Line 7	Line 8
	MCP	All-trans	All-trans	OCP1	OCP2	OCP3	Interfacial	Rubbery amorphous
DR 9								
Chemical shift/ppm	34.2	-	33.25	33.00	33.00	33.02	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	x	-	1.39	18.9	126	519	0.34	0.34
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	31.6	684
Half-width/ppm	0.76	-	1.03	0.62	0.59	0.56	~2.26	-
Mass fraction	0.03	0	0.15	0.10	0.17	0.25	0.28	0.02
DR 12								
Chemical shift/ppm	34.2	33.65	33.25	33.0	33.0	32.96	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	x	x	0.90	9.8	95	552	0.34	0.34
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	30.1	676
Half-width/ppm	0.80	0.61	1.03	0.71	0.59	0.34	~2.50	-
Mass fraction	0.04	0.05	0.15	0.09	0.21	0.23	0.21	0.02
DR 16								
Chemical shift/ppm	34.2	33.65	33.25	32.99	32.99	32.94	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	x	x	1.10	22.7	150	606	0.34	0.34
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	29.8	786
Half-width/ppm	0.80	0.70	1.03	0.94	0.58	0.38	~2.53	-
Mass fraction	0.05	0.03	0.14	0.14	0.20	0.32	0.11	0.01

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ

	Line 1	Line 2	Line 3	Line 4	Line 5	Line 6	Line 7	Line 8
	MCP	All-trans	All-trans	OCP1	OCP2	OCP3	Interfacial	Rubbery amorphous
DPEM 10								
Chemical shift/ppm	34.30	33.57	33.25	33.00	33.00	33.03	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	<200 ^a	<16 ^b	1.16	14.2	110	499	0.36	0.36
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	30.5	602
Half-width/ppm	0.83	0.70	1.02	0.58	0.44	0.44	2.37	2.12
Mass fraction	0.06	0.08	0.13	0.09	0.14	0.29	0.16	0.05
DPEM 20								
Chemical shift/ppm	34.34	33.53	33.26	33.00	33.01	33.00	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	<200 ^a	<16 ^b	1.30	16.1	138	565	0.36	0.36
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	29.7	646
Half-width/ppm	0.82	0.73	1.24	0.69	0.48	0.40	2.67	2.23
Mass fraction	0.05	0.10	0.15	0.16	0.17	0.19	0.14	0.04
DPEM 31								
Chemical shift/ppm	34.30	33.56	33.26	33.00	33.00	33.01	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	<200 ^a	<16 ^b	1.08	14.7	140	598	0.37	0.37
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	28.7	745
Half-width/ppm	0.80	0.70	1.35	0.66	0.48	0.48	2.63	2.89
Mass fraction	0.07	0.11	0.14	0.15	0.18	0.21	0.11	0.03

^{a, b} these values were estimated from the time of CPT1 spectra at which the peak of MCP and all-trans component (~33.55), respectively, disappear.

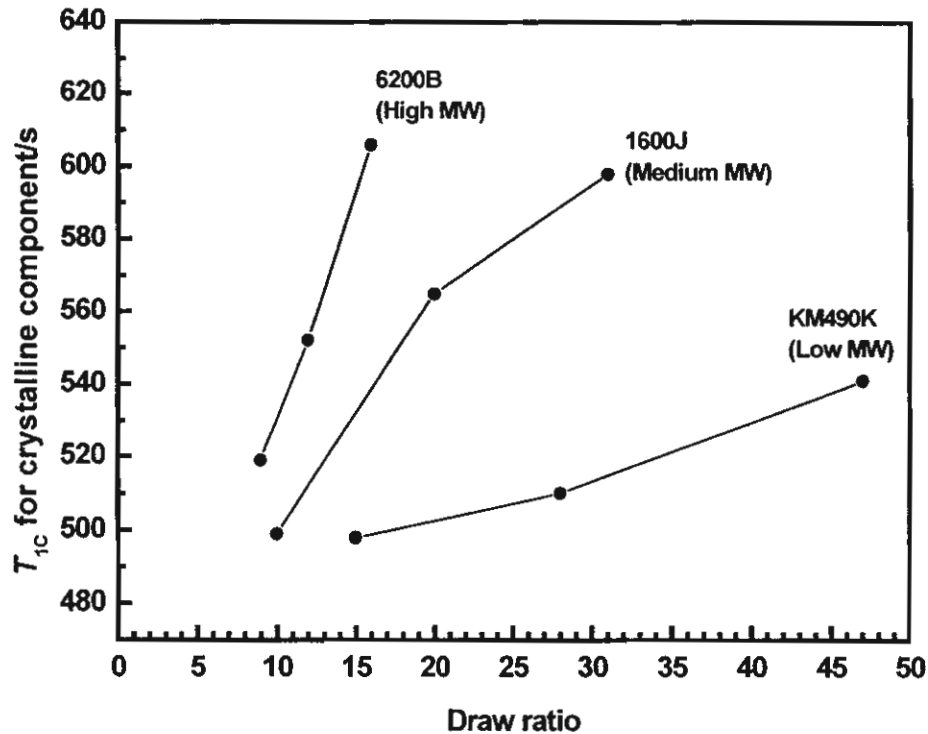
ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด KM490K ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ

	Line 1	Line 2	Line 3	Line 4	Line 5	Line 6	Line 7	Line 8
	MCP	All-trans	All-trans	OCP1	OCP2	OCP3	Interfacial	Rubbery amorphous
DPEL 15								
Chemical shift/ppm	34.25	33.63	33.26	33.05	33.04	33.03	31.5	30.5
T_{1c} /s	x	x	1.37	16.4	118	498	0.37	0.37
T_{2c} / μ s	-	-	-	-	-	-	27.6	447
Half-width/ppm	0.87	0.69	1.24	0.73	0.62	0.58	2.48	2.26
Mass fraction	0.06	0.04	0.21	0.10	0.16	0.25	0.12	0.06
DPEL 28								
Chemical shift/ppm	34.25	33.59	33.26	32.97	32.97	32.94	31.5	30.5
T_{1c} /s	x	x	1.11	13.9	119	510	0.38	0.38
T_{2c} / μ s	-	-	-	-	-	-	28.1	646
Half-width/ppm	0.85	0.67	1.53	0.84	0.62	0.58	2.09	2.88
Mass fraction	0.05	0.06	0.18	0.12	0.18	0.23	0.12	0.06
DPEL 47								
Chemical shift/ppm	34.27	33.57	33.26	33.04	33.04	32.98	31.5	30.5
T_{1c} /s	x	x	1.01	12.6	136	541	0.43	0.43
T_{2c} / μ s	-	-	-	-	-	-	25.3	726
Half-width/ppm	0.86	0.68	1.61	0.99	0.77	0.66	2.23	2.63
Mass fraction	0.06	0.07	0.19	0.13	0.16	0.23	0.10	0.06

จากตารางที่ 8-10 จะเห็นว่าทุกตัวอย่างสามารถแยกเป็นองค์ประกอบต่าง ๆ ได้ถึง 7-8 องค์ประกอบ ซึ่งมากกว่าองค์ประกอบที่พบในพอลิเอทิลีนแบบไอโซโทริก โดยเฉพาะที่ตำแหน่ง 33.25 และ 33.6 ppm ซึ่งคาดว่าองค์ประกอบที่เพิ่มขึ้นมานี้จะเป็นสายโซ่ที่มีรูปร่างเป็น all-trans ที่อยู่ในบริเวณอสัณฐาน อย่างไรก็ตามขณะนี้กำลังทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิ

จากผลการทดลองของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรดที่ได้ สามารถนำมาเปรียบเทียบเพื่อให้เห็นอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลต่อพฤติกรรมของโมเลกุลที่วัดจาก magnetic relaxation ได้ดังนี้

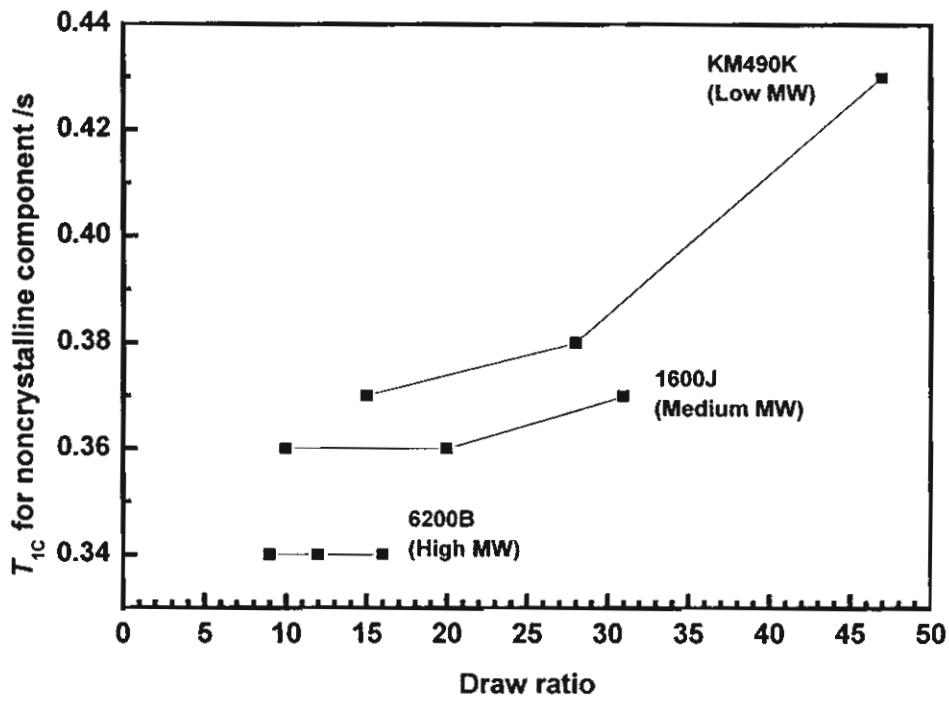
รูปที่ 43 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ spin-lattice relaxation time, T_{1c} , ที่ยาวที่สุดของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่า สำหรับพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ค่า T_{1c} จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่า T_{1c} ของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรดจะไม่เท่ากัน พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะให้ค่า T_{1c} ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นของค่า T_{1c} ก่อนช้ากว่า แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยืดจะเพิ่มอย่างมาก จากลักษณะดังกล่าวนี้ แสดงว่า dynamic ของโมเลกุลกลุ่มที่เป็นผลึกในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน แม้ว่าค่าดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดเท่ากัน ก็จะมีผลแตกต่างกันอย่างมาก ความแตกต่างนี้ น่าจะเป็นผลมาจากธรรมชาติที่แตกต่างกันในการยึดออกของพอลิเอทิลีน ซึ่งถูกกำหนดโดยระดับการพันกันของสายโซ่พอลิเมอร์ (entanglement density of polymer chains) อีกทอดหนึ่ง จากค่า T_{1c} ที่สูงของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง น่าจะแสดงว่า สายโซ่ของพอลิเมอร์ที่อยู่ในผลึกจะมีการเคลื่อนไหวก่อนช้ากว่า ซึ่งอาจจะเป็นเพราะ ผลึกมีความยาวมาก หรือปลายของสายโซ่ถูกตรึงไว้ (ด้วยวิธีการใดวิธีการหนึ่ง) การเคลื่อนไหวของสายโซ่จึงเกิดได้น้อยกว่าในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ



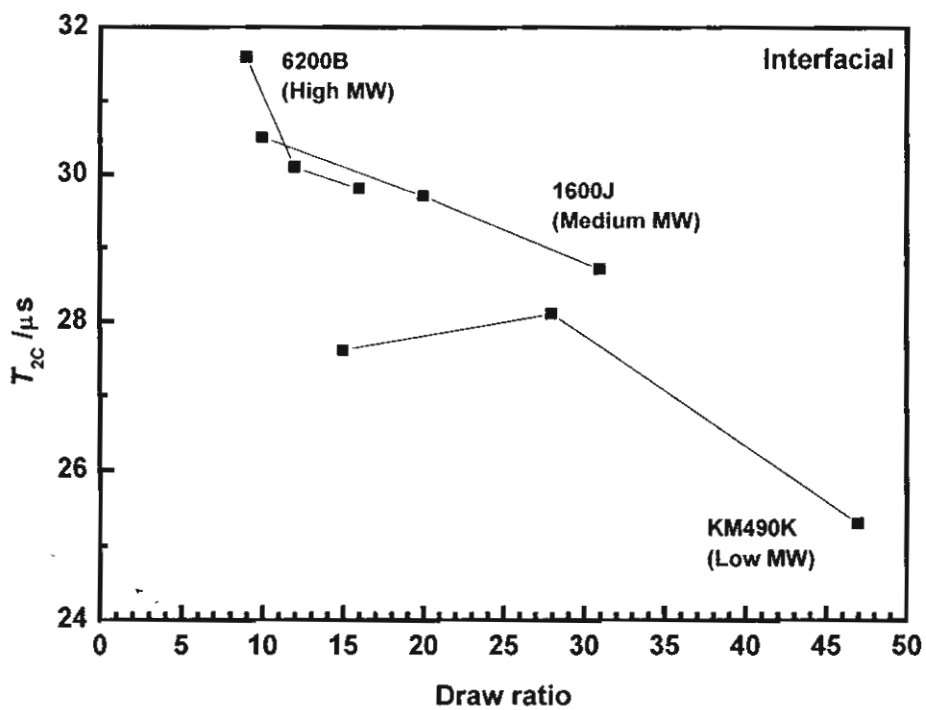
รูปที่ 43 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ T_{1c} ที่ยาวที่สุดของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ

รูปที่ 44 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ spin-lattice relaxation time, T_{1c} , ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่าในกรณีนี้ ค่า T_{1c} ของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก หรือไม่เลย เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะให้ค่า T_{1c} ที่เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น หากพิจารณาในอีกแง่หนึ่ง อาจกล่าวได้ว่า ข้อมูลของพอลิเอทิลีนทุกเกรดน่าจะอยู่บนเส้นตรงเดียวกัน ซึ่งหมายความว่าอัตราส่วนการดึงยืดมีผลต่อค่า T_{1c} ของอสัณฐานมากกว่าน้ำหนักโมเลกุล ค่า T_{1c} ที่เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น หมายความว่า ส่วนที่เป็นอสัณฐานจะมีการเคลื่อนไหวได้ยากมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น

รูปที่ 45 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ spin-spin relaxation time, T_{2c} , ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานที่มีสัดส่วนของ gauche conformation สูง หรือ interfacial component ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่าในกรณีนี้ อาจกล่าวได้อีกเช่นกันว่า น้ำหนักโมเลกุลมีอิทธิพลน้อยมากเมื่อเทียบกับอัตราส่วนการดึงยืด และหากพิจารณารูปที่ 45 จะเห็นว่าข้อมูลที่ได้จากพอลิเมอร์แต่ละเกรดน่าจะตกอยู่บนเส้นตรงเดียวกัน และมีแนวโน้มที่จะมีค่าต่ำลง เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น ค่า T_{2c} ที่ลดลงนี้ น่าจะแสดงว่าพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็น interfacial component มีการเคลื่อนไหวได้น้อยลง การแปลผลดังกล่าวนี้ให้เป็นภาพของโมเลกุลหรือการอยู่ร่วมกันของโมเลกุลในส่วน interfacial component ยังไม่สามารถทำได้ในขณะนี้

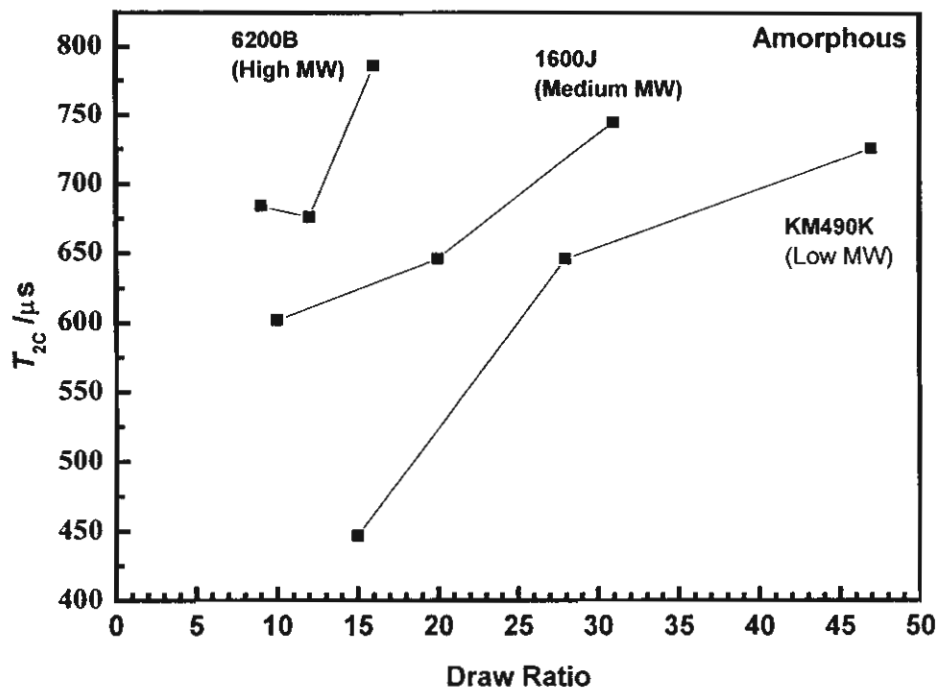


รูปที่ 44 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยัดต่อ T_{1c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ



รูปที่ 45 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยัดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็น interfacial component ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ

รูปที่ 46 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐาน (rubbery amorphous) ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่า พฤติกรรมของ T_{2c} นั้นค่อนข้างใกล้เคียงกับผลที่พบในรูปที่ 10 นั่นคือ T_{2c} ขึ้นอยู่กับทั้งน้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนการดึงยืด โดยค่า T_{2c} ของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนการดึงยืดของค่า T_{2c} ของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะมีค่าต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของค่า T_{2c} นี้ จะมีความหมายในทางตรงกันข้ามกับ $T_{1\rho}$ ในที่นี้ ค่า T_{2c} ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่า โมเลกุลที่อยู่ในส่วนที่เป็นอสัณฐานชนิด rubbery นี้ จะมีการเคลื่อนไหวที่เพิ่มขึ้น มีลักษณะที่ mobile มากขึ้น นั่นคือ ส่วนของโมเลกุลที่เป็น rubbery amorphous ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีการเคลื่อนไหวที่เป็นอิสระมากกว่าในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ



รูปที่ 46 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ

แม้ว่าผลการทดลองที่ได้จาก solid-state ^{13}C NMR จะสามารถให้ข้อมูลได้ว่าแต่ละส่วนของโมเลกุลพอลิเอทิลีนจะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น และพฤติกรรมเดียวกันนี้ ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน จะแตกต่างกันอย่างไร การนำข้อมูลเหล่านั้นมาประกอบกันให้เป็นโครงสร้างทางกายภาพไม่สามารถทำได้โดยตรงในขณะนี้ เนื่องจากแต่ละส่วนของโมเลกุลไม่สามารถแยกออกจากกันได้ เพราะมีพันธะเคมีเชื่อมต่อกันอยู่ นอกจากนี้แล้ว โครงสร้างทางกายภาพที่ได้จะต้องสามารถอธิบายพฤติกรรมโดยรวมทั้งหมดได้ ซึ่งไม่ใช่เรื่องที่ย่างยาก ในขณะนี้ ได้กำลังพยายามที่จะเข้าใจพฤติกรรมดังกล่าวอยู่ โดยร่วมมือกับศาสตราจารย์ Fumitaka Horii แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต

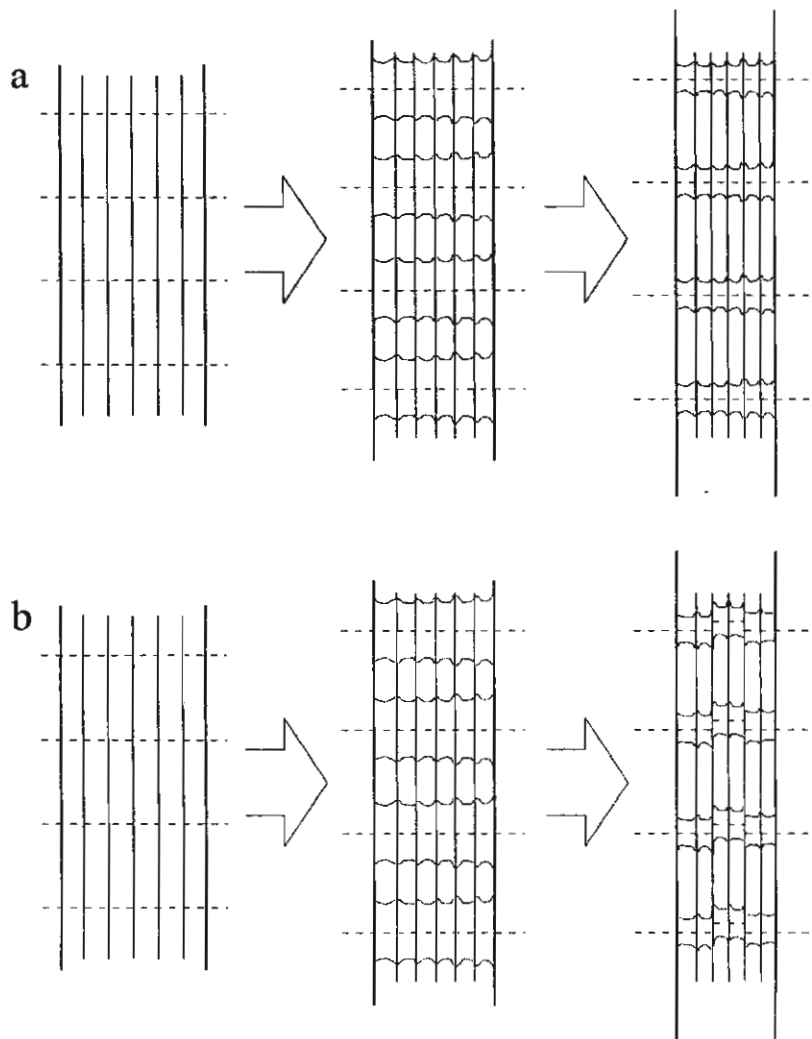
การวิเคราะห์ทางด้าน solid-state ^{13}C NMR ที่ละเอียดเกี่ยวกับหมู่ CH_2 ที่มีรูปร่างเป็น all-trans และมีค่า relaxation time ที่ค่อนข้างสั้น ซึ่งคาดว่าจะอยู่ในส่วนที่ไม่เป็นผลึกนั้น ได้ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิงหมายเลข 25 และ 26

6. กลไกการเกิดตำหนิ และโครงสร้างของตำหนิ

จากการศึกษาธรรมชาติของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างสูง ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน ประกอบกับผลที่ได้จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่า relaxation time ของบางตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ด้วย solid-state ^{13}C NMR สามารถที่จะเสนอกลไกการพัฒนาของตำหนิในพอลิเอทิลีนได้ดังนี้

พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระดับการพันกันของสายโซ่ที่สูง ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะมีระดับการพันกันของสายโซ่ต่ำ ดังนั้น เมื่อตัวอย่างเหล่านี้ถูกดึงยืดให้มีความยาวเพิ่มขึ้น โมเลกุลในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะเกิดการดึงได้เร็วกว่า เนื่องจากแต่ละส่วนของโมเลกุลถูกยึดด้วยปมที่เกิดจากการพันกันของสายโซ่ ที่ไม่สามารถคลายตัวได้ ในขณะที่ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น อาจเกิดการคลายตัวของสายโซ่ออกจากปมได้ (เพราะโมเลกุลพาดผ่านจำนวนปมที่น้อยกว่ามาก) ดังนั้น ความดึงของโมเลกุลจึงน้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่า relaxation time ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เมื่อดึงยืดตัวอย่างไปถึงระดับหนึ่ง ซึ่งสายโซ่ส่วนใหญ่มีความดึงมากแล้ว และพอลิเมอร์มีสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้น การไหลผ่านกันเกิดได้ยากขึ้น ขณะที่ยังคงมีการให้แรงเพื่อยืดตัวอย่างต่อไปอีก จะเริ่มเกิดการเสียรูปแบบไม่สม่ำเสมอ บางบริเวณจะยืดมากกว่าบริเวณอื่น ๆ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วย AFM ทำให้เสนอได้ว่า บริเวณที่เป็นแถบขวาง หรือ entire band นั้น น่าจะเป็นบริเวณที่ไม่ยืดตัว แต่บริเวณที่เป็นช่องยาว หรือ etched pocket นั้น เป็นบริเวณที่ถูกยืดออกมากกว่า สำหรับตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น การเคลื่อนที่ผ่านกันขององค์ประกอบภายใน (fibril) นั้นเกิดได้ง่ายกว่า ดังนั้นสายโซ่จึงดึงที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงกว่ากรณีตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเมื่อมีความดึงพอเพียง จะเริ่มมีการพัฒนาของตำหนิในลักษณะเดียวกัน

เมื่อตำหนิเริ่มพัฒนา และยังคงมีการดึงยืดต่อไป ในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงนั้น การเคลื่อนผ่านกันขององค์ประกอบภายในเส้นใย หรือ ไฟบริลนั้น เกิดได้ยากกว่า เพราะมีโมเลกุลที่เชื่อมระหว่างไฟบริล (interfibrillar tie molecules) ค่อนข้างมาก การยืดในทิศความยาวจึงเกิดขึ้น ไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนผ่านกัน แม้จะไม่มากก็ตาม ดังนั้น จึงทำให้ระยะระหว่างแถบ entire band นั้น มีการเปลี่ยนแปลง คือ มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น ระดับการพันกันของสายโซ่มีน้อยกว่า โมเลกุลที่เชื่อมระหว่างไฟบริลก็จะน้อยตามไปด้วย ดังนั้น การเคลื่อนผ่านกันขององค์ประกอบภายในเส้นใย จึงเกิดได้ง่ายกว่า การยืดออกในทิศของความยาว ทำให้ระยะระหว่างแถบ entire band นั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลง แบบจำลองการเกิด และการพัฒนาของตำหนิแสดงได้ดังรูปที่ 47



รูปที่ 47 แบบจำลองการเกิดตำหนิในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (a) และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (b) แนวเส้นประ คือ แนวอ้างอิงบนตัวอย่าง ที่จะมีระยะเพิ่มขึ้นเมื่อตัวอย่างถูกยืดออก แนวเส้นขนาน คือ แนวไฟบรลที่เกิดขึ้น แถวกลางคือ จุดที่เริ่มเกิดตำหนิ แถวสุดท้าย แสดงการพัฒนาของตำหนิเมื่อตัวอย่างถูกยืดให้มีความยาวเพิ่มขึ้นอีก

7 การผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงแบบต่อเนื่อง

7.1 การสร้างอุปกรณ์ให้ความร้อนสำหรับการดึงเส้นใย

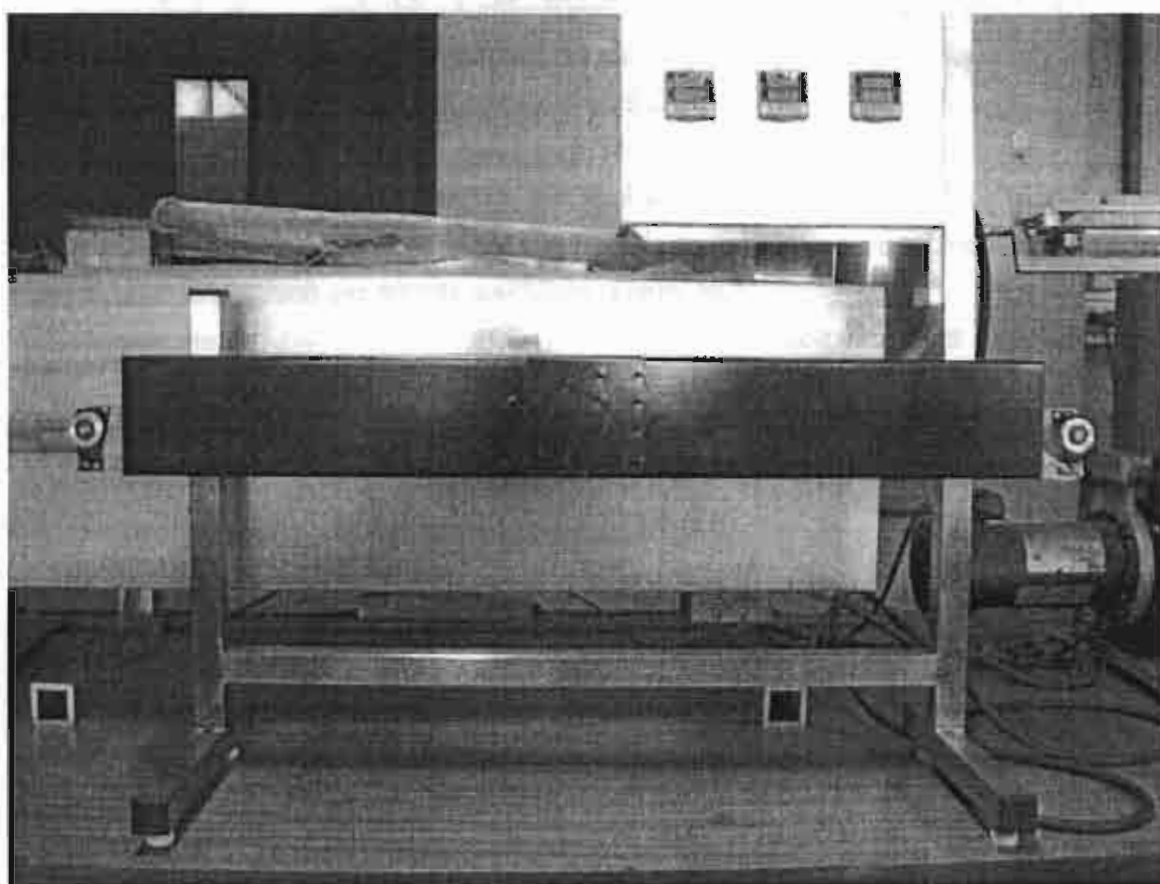
ได้ทำการสร้างส่วนให้ความร้อนในการดึงเส้นใย เพื่อใช้แทนอุปกรณ์เดิมซึ่งเป็นแบบตู้อบอากาศร้อน หรือ hot air oven ซึ่งข้อเสียของอุปกรณ์แบบนี้ คือ ให้ความร้อนแก่เส้นใยได้ช้า และตำแหน่งที่เกิดการเสียรูปของเส้นใย หรือ neck ไม่อยู่ในตำแหน่งที่แน่นอน มีการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย เป็นผลให้อัตราส่วนการดึงยืด หรือ draw ratio มีการเปลี่ยนแปลง สมบัติของเส้นใยจะไม่สม่ำเสมอ ดังนั้น จึงได้สร้างส่วนให้ความร้อนขึ้นมาให้ โดยให้เป็นแบบร่องโลหะร้อน และ แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน

แบบร่องโลหะร้อน แบบนี้จะมีลักษณะเป็นแถบโลหะที่เจาะร่อง และตัดให้อ่อนเล็กน้อย มีแถบให้ความร้อนอยู่ด้านล่างของแถบโลหะ จำนวน 3 แถบ ทำให้สามารถแยกส่วนการให้ความร้อนออกเป็น 3 ส่วน แต่ละส่วนมีอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิที่แยกกัน อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบนี้การส่งผ่านความร้อนเกิดขึ้นได้ดีกว่าชนิดที่เป็นอากาศร้อน และไม่ได้อาศัยของเหลวในการส่งผ่านความร้อน ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องล้างเส้นใยหลังผ่านกระบวนการดึงยืด แต่เส้นใยที่ได้จากอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบนี้ จะมีภาพตัดขวางที่ไม่กลม แต่จะรี ๆ เนื่องจากถูกแรงดึงให้กดลงบนโลหะ และส่วนที่สัมผัสกับโลหะจะร้อนกว่าจุดอื่น ๆ ซึ่งมีอุณหภูมิสูงขึ้นจากการนำความร้อนของพอลิเมอร์ ดังนั้นการเสียรูปจึงไม่เท่ากันทีเดียว นอกจากนี้แล้ว การเพิ่มระยะในการให้ความร้อน ทำได้โดยการเพิ่มความยาวของแถบโลหะเท่านั้น การเปลี่ยนแปลงความยาวของระยะที่ให้ความร้อนจึงทำได้ไม่ยากนัก อุปกรณ์ที่สร้างขึ้นมามีลักษณะดังรูปที่ 48 (บน)

แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบนี้ มีลักษณะเป็นอ่างสำหรับบรรจุของเหลว ด้านล่างอ่างมีแถบให้ความร้อน ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ 3 โซนเช่นเดียวกันกับแบบแรก การให้ความร้อนโดยใช้ของเหลวมีข้อดีคือ สามารถให้ความร้อนได้อย่างรวดเร็ว สม่ำเสมอ และสามารถควบคุมตำแหน่งที่เกิด neck ได้แน่นอน และไม่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการดึงยืด ดังนั้นอัตราส่วนการดึงยืดของเส้นใยจะมีค่าที่สม่ำเสมอ การเพิ่มระยะในการให้ความร้อนสามารถทำได้โดยการพันให้เส้นใยวนรอบลูกกลิ้งมากกว่า 1 รอบ แต่การให้ความร้อนแบบนี้ จะต้องทำความสะอาดเส้นใย เพื่อขจัดของเหลวที่ใช้ในการให้ความร้อน อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบใช้ของเหลวนี้ มีลักษณะดังรูปที่ 48 (กลาง)

อุปกรณ์ให้ความร้อนทั้งสองแบบนี้ ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง และสามารถถอดเปลี่ยนเพื่อสลับกันได้ ลักษณะของอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อนที่ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 48 (ล่าง)

ได้ทำการทดสอบอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อน พบว่าสามารถใช้ร่วมกับเครื่องเตรียมเส้นใยที่มีอยู่ได้อย่างดี และการควบคุมการดึงเส้นใยทำได้ดีกว่าตู้อบแบบอากาศร้อนมาก



รูปที่ 48 แสดงอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อน (บน) แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน (กลาง) และแบบร่องโลหะร้อนที่ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง ในลักษณะพร้อมใช้งาน (ล่าง)

7.2. เส้นใยพอลิเอทิลีนจากพอลิเอทิลีนผสม

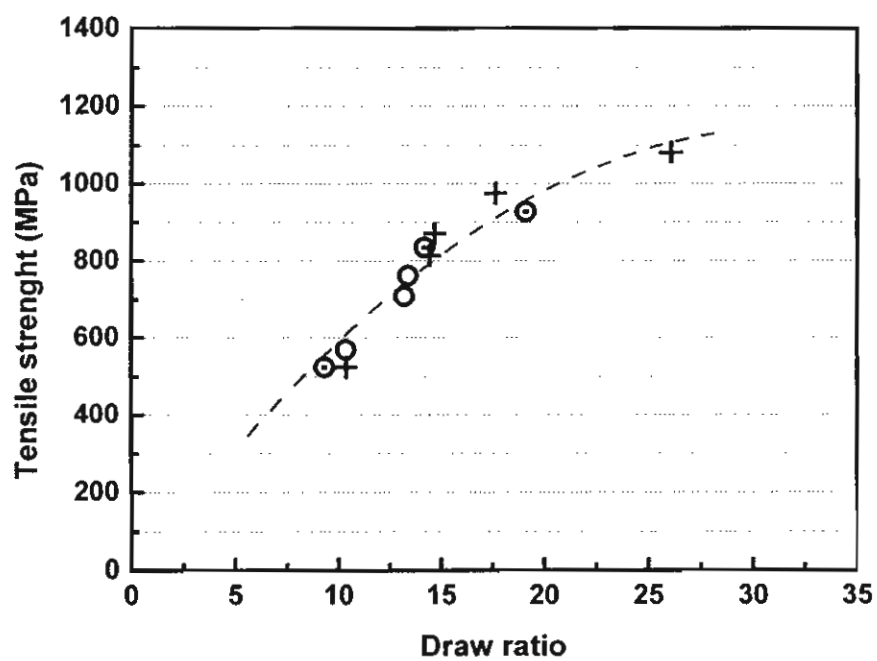
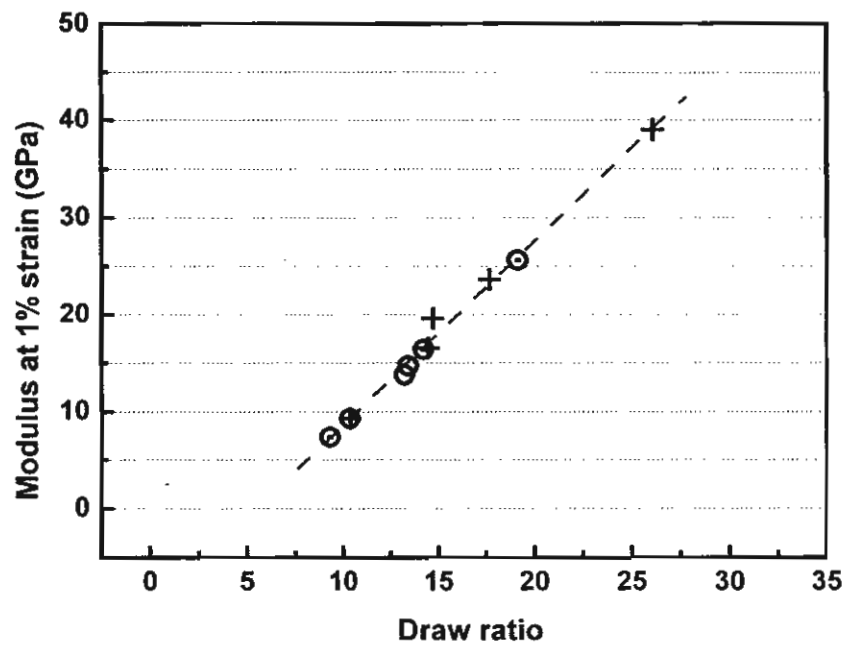
จากผลการทดลองที่แสดงมาข้างต้น จะเห็นได้ชัดว่า พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำ (หรือมีน้ำหนักโมเลกุลสูง) จะเกิดการพัฒนาของตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยืดที่ต่ำ ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูง (หรือมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ) จะเกิดการพัฒนาของตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูง นอกจากนี้แล้ว ผลจาก solid-state ^{13}C NMR ยังชี้ให้เห็นว่า โมเลกุลในตัวอย่างที่มีดัชนีการไหลต่ำ จะมีค่า relaxation time ที่ยาวนานกว่าโมเลกุลในตัวอย่างที่มีดัชนีการไหลสูง ซึ่งแสดงว่าโมเลกุลในพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำน่าจะถูกตรึงด้วยการพันกันของสายโซ่โมเลกุล จึงไหลผ่านกันได้ยากกว่า ดังนั้น เมื่อตัวอย่างถูกดึงให้ยืดออก โมเลกุลที่ถูกตรึงระหว่างปมของการพันกันของโมเลกุลจึงเริ่มดึงก่อน ทำให้ค่า relaxation time ของโมเลกุลเหล่านี้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับโมเลกุลที่อยู่ในพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูง แต่สำหรับโมเลกุลของพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูง มีระดับการพันกันของโมเลกุลต่ำกว่า ดังนั้น จึงไหลผ่านกันได้ง่ายกว่าในระหว่างที่ตัวอย่างถูกดึงให้ยืดออก จึงได้นำแนวคิดนี้มาใช้ในการเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืด เพื่อให้สามารถผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นได้

ตามแนวคิดข้างต้น จะต้องใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำเป็นโครงสร้างที่จะทำให้พอลิเอทิลีนยังคงมีความเหนียวที่เหมาะสมกับการเตรียมเส้นใยโดยกระบวนการอัดรีด และใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูงให้ทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่น ช่วยชะลอการเกิดตำหนิในพอลิเอทิลีนที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งจะทำให้สามารถเพิ่มอัตราการดึงยืดได้

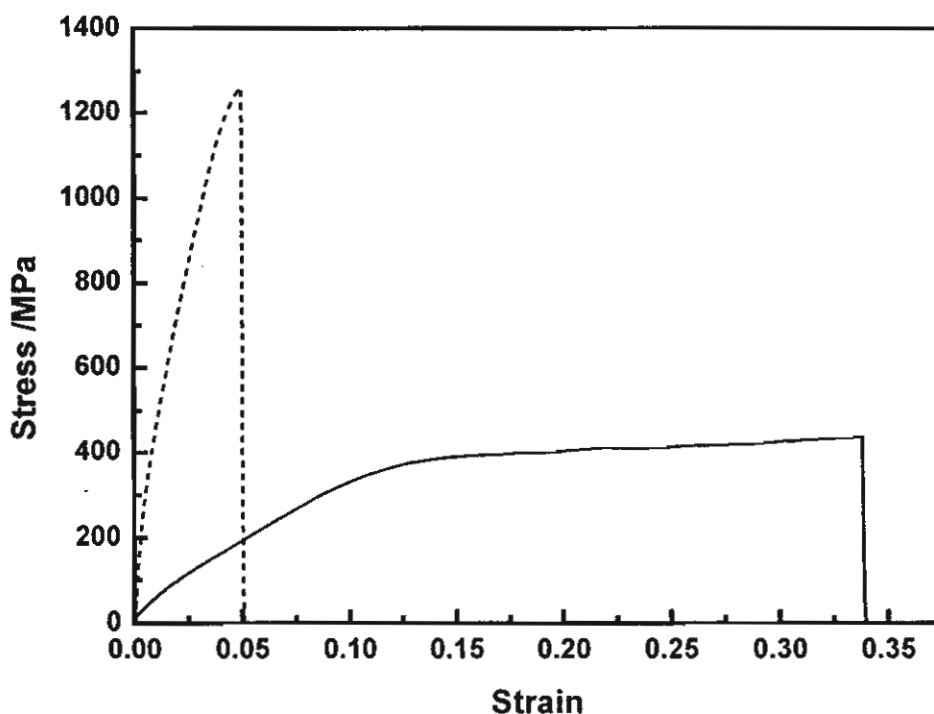
ในการทดลองเพื่อทดสอบแนวคิดดังกล่าวนี้ ใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำ 6200B ผสมกับพอลิเมอร์ที่มีดัชนีการไหลสูง 1600J ในอัตราส่วน 1:1 และผลิตเป็นเส้นใยต่อเนื่อง เปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนบางเกรดที่สามารถผลิตเส้นใยได้ (6200B และ 5000S) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 35

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 49 จะเห็นว่า พอลิเอทิลีนเกรด 6500B และ 5000S นั้น มีอัตราส่วนการดึงยืดที่ค่อนข้างจำกัดประมาณ 20 เท่า มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยที่ได้มีค่าประมาณ 25 GPa และ 900 MPa แต่เมื่อใช้พอลิเอทิลีนผสม สามารถเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืดได้จนถึงประมาณ 26 เท่า และมอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นประมาณ 40 GPa และ 1100 MPa ตามลำดับ ขณะที่สมบัติของเส้นใยที่อัตราส่วนการดึงยืดอื่น ๆ มีค่าเทียบเท่าพอลิเอทิลีนเกรดที่ไม่มีการผสม

ดังนั้น จึงอาจสรุปได้ว่า แนวทางการใช้พอลิเอทิลีนผสมนั้น สามารถใช้เพื่อเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืดในการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนได้ ซึ่งจะทำให้ได้เส้นใยที่มีมอดูลัสและความแข็งแรงเพิ่มขึ้นในสัดส่วนที่ค่อนข้างมาก โดยเฉพาะมอดูลัส ในขณะที่ความแข็งแรงของเส้นใยนั้นเริ่มถึงจุดอิ่มตัว (กราฟเริ่มเบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรง) ทั้งนี้เนื่องจากการที่ยังคงมีการเกิดตำหนิในเส้นใยอยู่ ตำหนิเพียงถูกชะลอให้เกิดขึ้นที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงขึ้นเท่านั้น การใช้พอลิเอทิลีนผสมนี้ ไม่ทำให้มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยที่อัตราส่วนการดึงยืดต่ำ ๆ ลดลงแต่อย่างใด หากเปรียบเทียบพฤติกรรมของเส้นใยภายใต้แรงดึงดังรูปที่ 50 จะเห็นว่าเส้นใยที่ดีที่สุดที่ผลิตได้จากพอลิเอทิลีนผสม ให้ค่ามอดูลัส (พิจารณาจากความชันของกราฟ) และความแข็งแรง (พิจารณาจากจุดสูงสุดของกราฟ) สูงกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนที่จำหน่ายตามท้องตลาดค่อนข้างมาก



รูปที่ 49 สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรดเดียว (O, ⊙) และพอลิเอทิลีนผสม (+)



รูปที่ 50 พฤติกรรมภายใต้แรงดึงของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ตีที่ตีที่ผลิตได้ในงานวิจัย (---)
เปรียบเทียบกับเส้นใยพอลิเอทิลีนที่จำหน่ายในท้องตลาด (—)

7.3. เส้นใยพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต

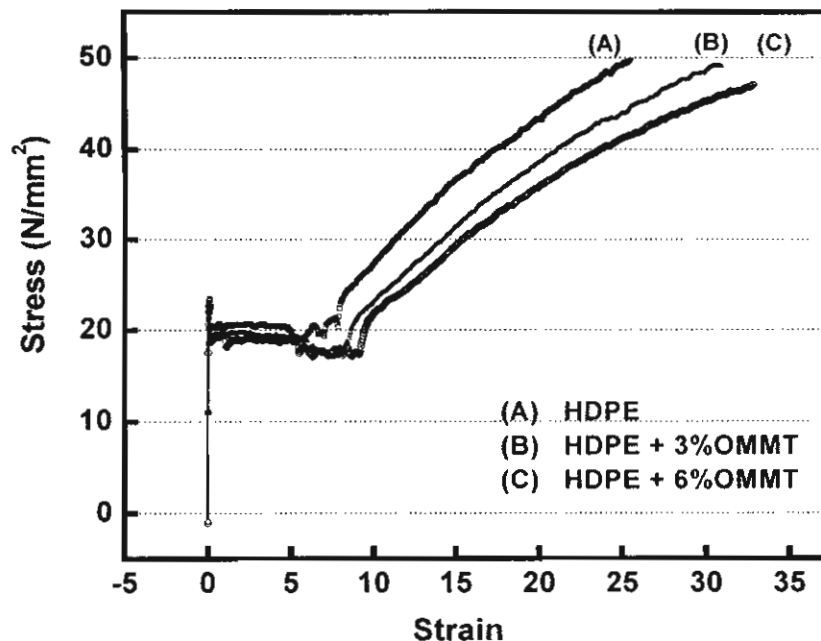
ในการใช้พอลิเมอร์ผสมเพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงนั้น การเกิดตำหนิถูกชะลอให้เกิดขึ้นที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงขึ้น จึงทำให้สามารถดึงยืดเส้นใยได้เพิ่มมากขึ้น เส้นใยที่ได้จึงมีมอดุลัส และความแข็งแรงสูงขึ้น แต่หากพยายามที่จะยับยั้งไม่ให้เกิดตำหนิขึ้นในเส้นใยได้ ความแข็งแรงที่จะได้เพิ่มขึ้น ควรจะมีค่าที่สูงขึ้นกว่าเดิมมาก ในการทดลองส่วนนี้ ได้ใช้ออร์กาโนเคลย์ ซึ่งในปัจจุบันกำลังได้รับความนิยมสูงในการใช้เป็นสารเติมในพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มมอดุลัส และความแข็งแรง แต่ยังไม่มีการใช้แพร่หลายในเส้นใย โดยมีแนวคิดจากการรายงานในวารสารวิชาการว่า ขนาดที่เล็กมาก ๆ ของอนุภาคเคลย์นั้น สามารถที่จะทำให้กลไกการเสียหายของพอลิเมอร์เปลี่ยนไปได้ จึงเป็นที่น่าสนใจว่า อนุภาคเคลย์จะยังคงสามารถทำงานในลักษณะเดียวกันนี้ได้หรือไม่ ในกระบวนการผลิตเส้นใย ซึ่งหากพิจารณาแล้ว มีความคล้ายคลึงกับการพยายามทำให้วัสดุเสียหาย (วัสดุถูกดึงให้ยืดออกเป็นเส้นใย คล้ายกับการทดสอบความแข็งแรงภายใต้แรงดึง)

ในการเติมออร์กาโนเคลย์ลงในพอลิเอทิลีน พบว่า ออร์กาโนเคลย์ที่ใช้สามารถกระจายตัวได้ดีในพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าคอมพอสิตที่ได้อาจยังเป็นแบบแยกเฟส (phase separated) หรือไม่โครคอมพอสิต เมื่อนำคอมพอสิตที่ได้ไปเตรียมเป็นเส้นใย as-spun และนำไปทดสอบพฤติกรรมการดึงยืด ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 51 จะเห็นว่า พฤติกรรมที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด คือ แรงที่ใช้ดึงเส้นใยให้ยืดออกจะมีระยะเท่ากันนั้น จะลดลงจากพอลิเอทิลีนปกติ และระดับการลดลงของแรงนี้จะมากขึ้น เมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงว่าพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิตนั้น สามารถยืดได้ง่ายกว่าพอลิเอทิลีนปกติ

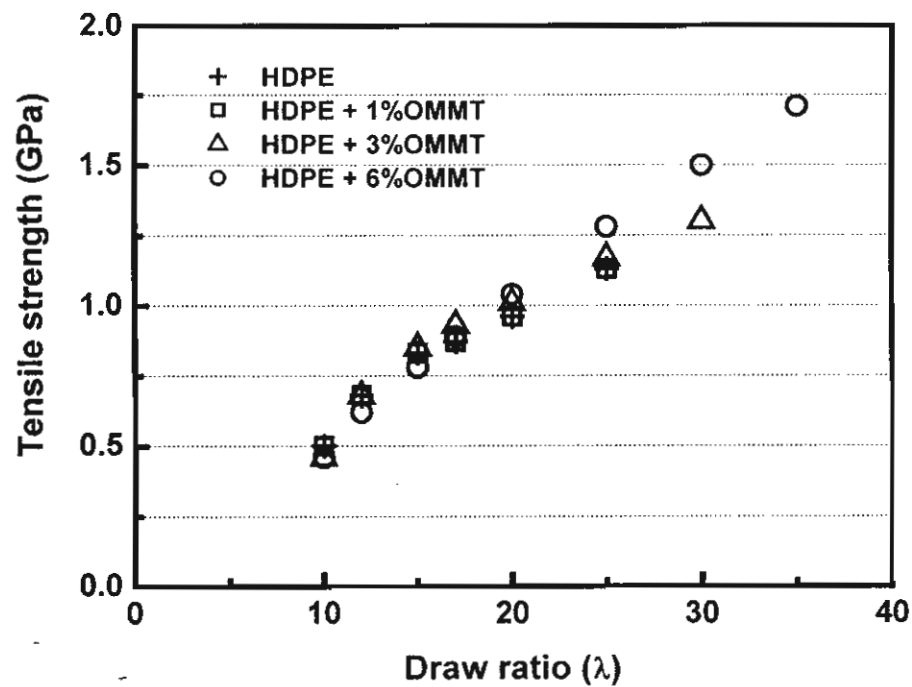
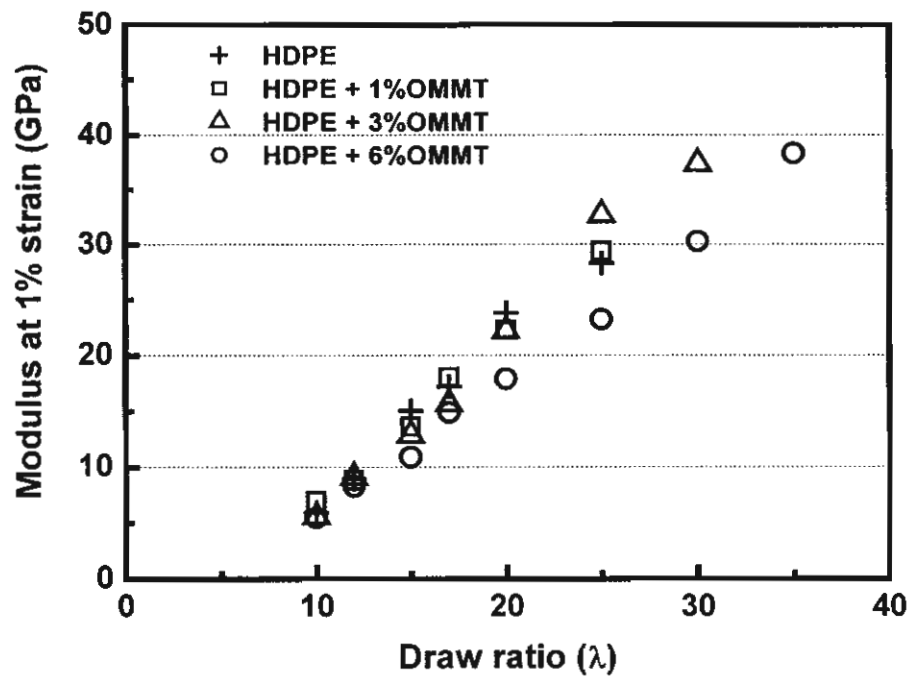
เมื่อนำเส้นใย as-spun ไปผ่านกระบวนการดึงยืดให้เป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรงสูง พบว่า เส้นใยพอลิเอทิลีน/ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิตสามารถดึงยืดได้มากกว่าพอลิเอทิลีนปกติ และอัตราการดึงยืดสูงสุด เพิ่มขึ้นตาม

ปริมาณออร์กาโนเคลย์ที่เติมลงไป เมื่อใช้ปริมาณเคลย์ร้อยละ 6 โดยน้ำหนักของพอลิเอทิลีน จะให้อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดเพิ่มขึ้นเป็น 35 เท่า สมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ได้แสดงดังรูปที่ 52. ซึ่งจะเห็นได้ว่า เส้นใยที่ดีที่สุดมีค่ามอดุลัสสูงถึงเกือบ 40 GPa และความแข็งแรงสูงถึง 1.75 GPa ซึ่งสูงกว่าค่าเดิมที่เคยได้ค่อนข้างมาก

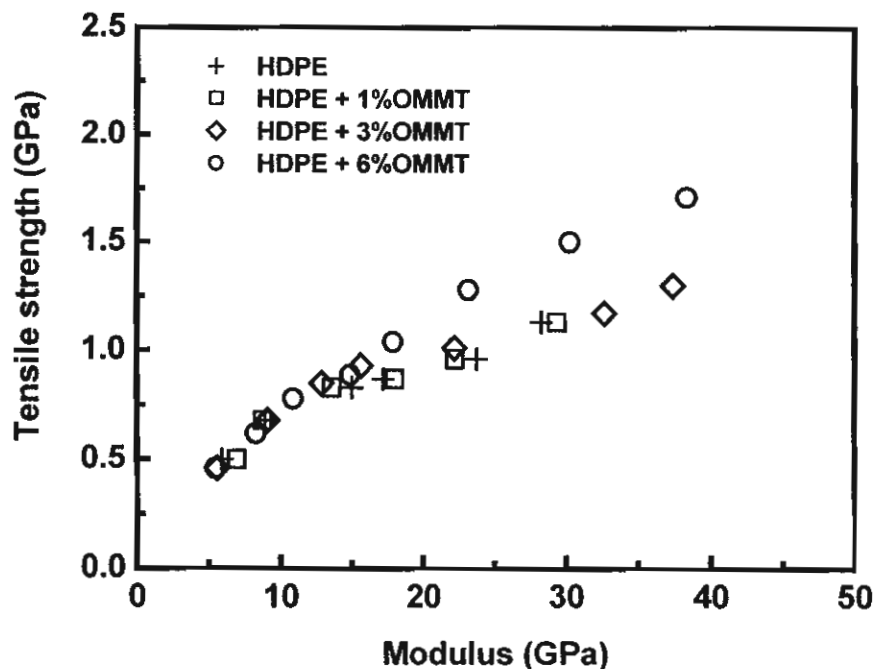
การพิจารณาโมดูลัสในรูปที่ 52 จะพบว่า เส้นใยที่ใช้ออร์กาโนเคลย์ 6% นั้น จะมีมอดูลัสที่อัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ ต่ำกว่าตัวอย่างอื่น ๆ ดังนั้น เพื่อให้การเปรียบเทียบสมบัติของเส้นใยแต่ละชนิดถูกต้องมากขึ้น จึงแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง กับมอดูลัส ดังแสดงในรูปที่ 53 ซึ่งจะได้ชัดเจนว่า เส้นใยทุกชนิด ยกเว้นที่ใช้ออร์กาโนเคลย์ 6% จะให้สมบัติที่มีลักษณะคล้ายกัน ข้อมูลต่าง ๆ ตกอยู่บนแนวเส้นเดียวกัน การเพิ่มขึ้นของความแข็งแรง จะไม่สูงมากนัก เมื่อมอดูลัสมีค่าเพิ่มขึ้น มีแนวโน้มที่จะเข้าใกล้ค่าคงที่ แต่สำหรับเส้นใยที่ใช้ ออร์กาโนเคลย์ 6% นั้น พฤติกรรมจะแตกต่างออกไป ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง กับมอดูลัสมีลักษณะเป็นเส้นตรง และในช่วงท้ายนั้น จะมีความแข็งแรงสูงกว่ากรณีอื่น ๆ อย่างเห็นได้ชัด การที่กราฟแสดงลักษณะเส้นตรงนี้ ชี้ให้เห็นว่าหากสามารถเพิ่มมอดูลัสของตัวอย่างได้อีก ความแข็งแรงของเส้นใยจะยังคงเพิ่มขึ้นได้อย่างมาก



รูปที่ 51 พฤติกรรมการดึงยืดของเส้นใย as-spun ของพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต

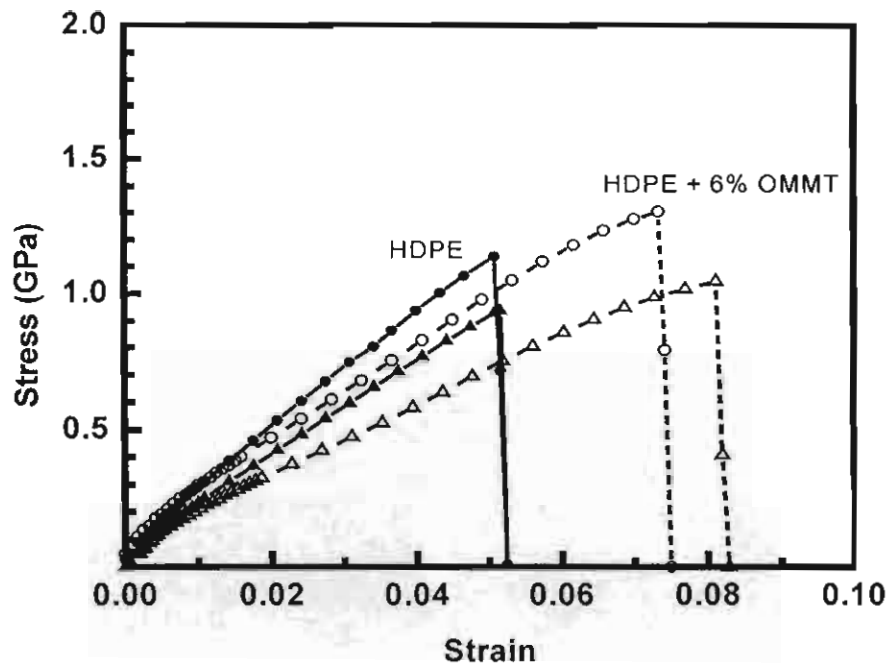


รูปที่ 52 สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิตที่มีอัตราการจัดเรียงต่างกัน
 +: HDPE, □: HDPE + 1%เคลย์, △: HDPE + 3%เคลย์, ○: HDPE + 6%เคลย์

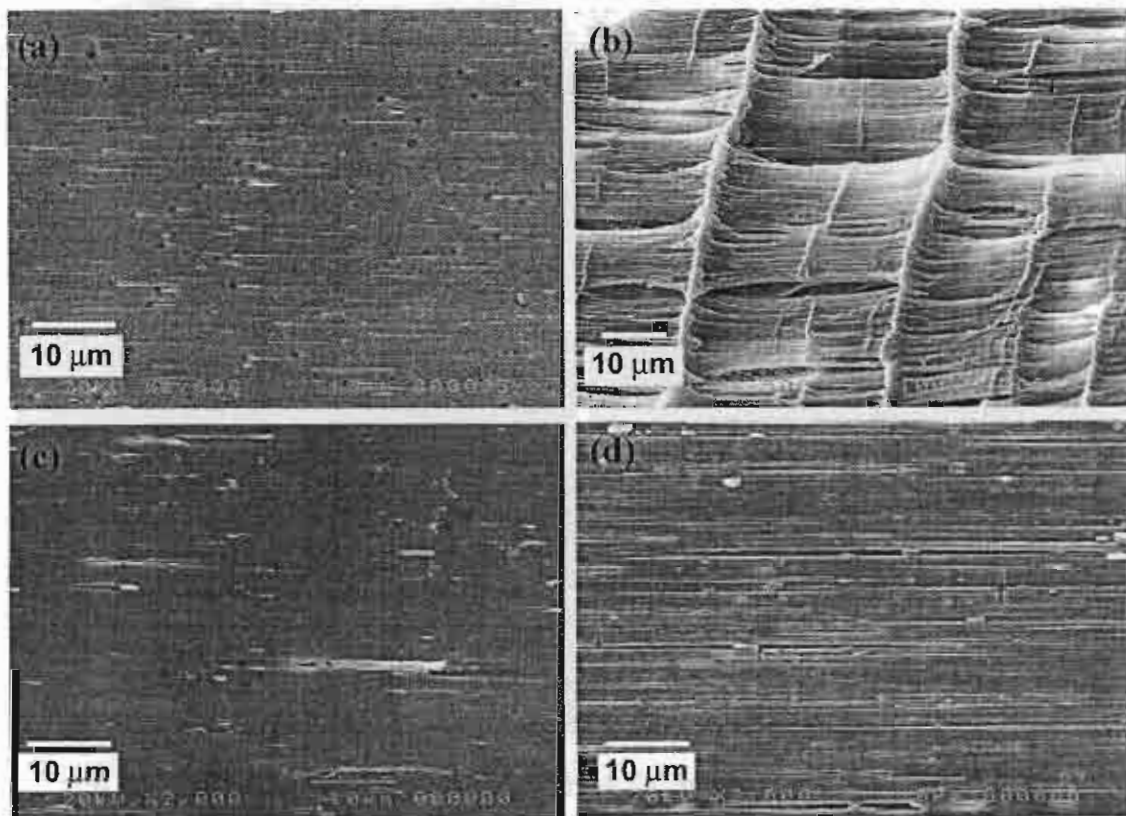


รูปที่ 53 กราฟแสดงความแข็งแรงที่มอดุลัสต่าง ๆ ของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์ คอมพอสิตที่มีอัตราการจัดเรียงต่าง ๆ +: HDPE, □: HDPE + 1%เคลย์, △: HDPE + 3%เคลย์, ○: HDPE + 6%เคลย์

ในการวิเคราะห์ถึงเหตุผลของการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนการจัดเรียง มอดุลัส และความแข็งแรง พบว่าเมื่อนำกราฟการทดสอบเส้นใยที่มีอัตราส่วนการจัดเรียงเท่ากับ 20 และ 25 เท่า มาเปรียบเทียบกัน ดังรูปที่ 54 จะพบว่าเส้นใยคอมพอสิต สามารถยึดได้มากกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนในระหว่างการทดสอบ ดังนั้น ความแข็งแรงที่จุดขาดจึงสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาโครงสร้างภายในของเส้นใยคอมพอสิตเปรียบเทียบกับเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติ ดังรูปที่ 55 จะพบว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติมีตำหนิเกิดขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่เส้นใยคอมพอสิตนั้น ไม่พบว่ามีตำหนิในลักษณะเดียวกันเกิดขึ้น สังเกตเห็นเพียงอนุภาคของเคลย์เท่านั้น จึงอาจสรุปได้ว่า การที่มีอนุภาคเคลย์อยู่ในระบบจะช่วยยับยั้งการเกิดตำหนิในเส้นใย จึงสามารถจัดเรียงได้มากขึ้น และในการทดสอบก็จะยึดได้มากขึ้น ความแข็งแรงจึงเพิ่มขึ้น ดังที่สังเกตเห็น

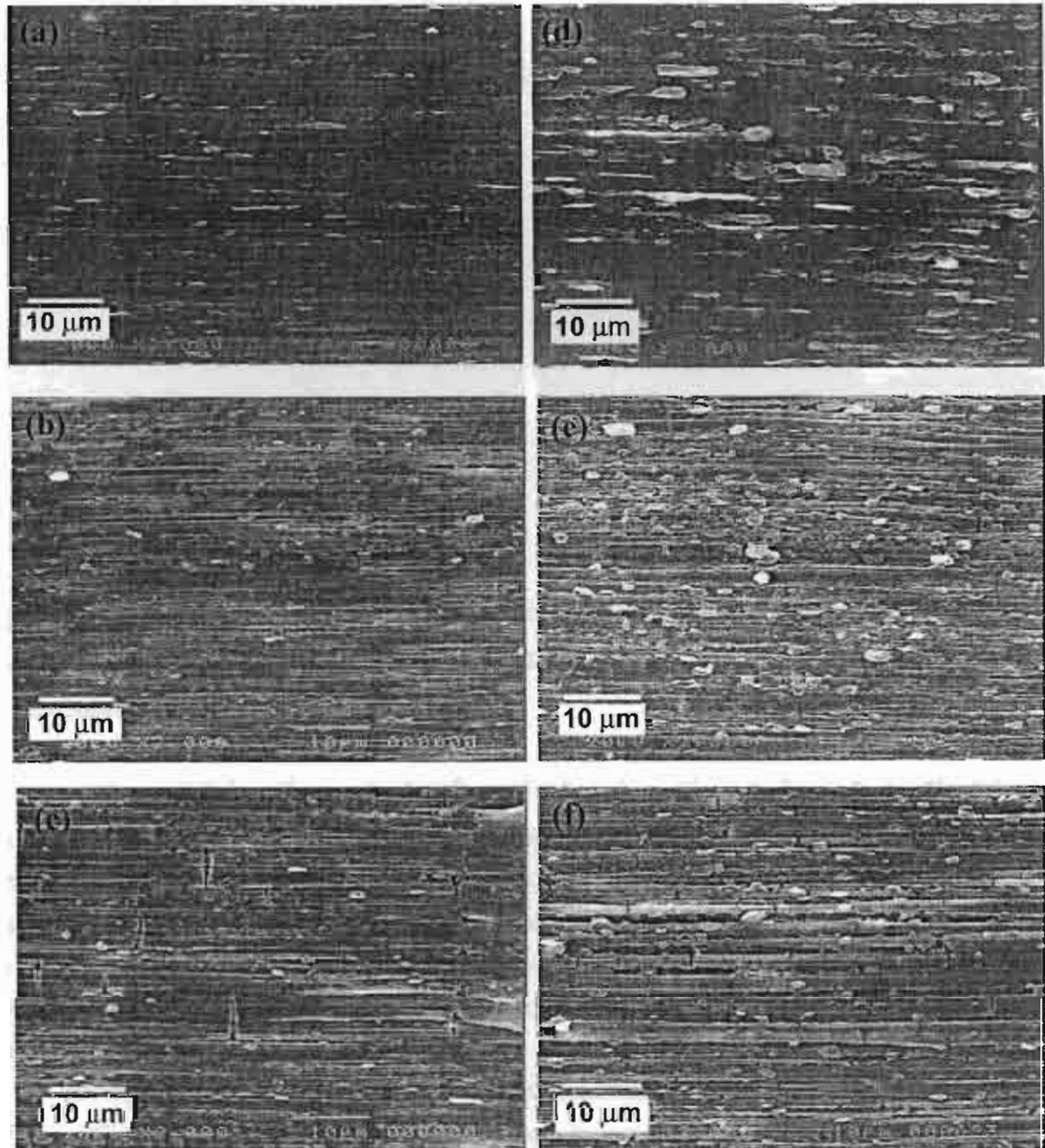


รูปที่ 54 กราฟระหว่างแรง และการยืดออกของเส้นใยพอลิเอทิลีน (●, ▲)เทียบกับพอลิเอทิลีน - 6% เคลย์คอมพอสิต (○, △) ที่มีอัตราการดึงยืด 20X (▲, △) and 25X (●, ○)

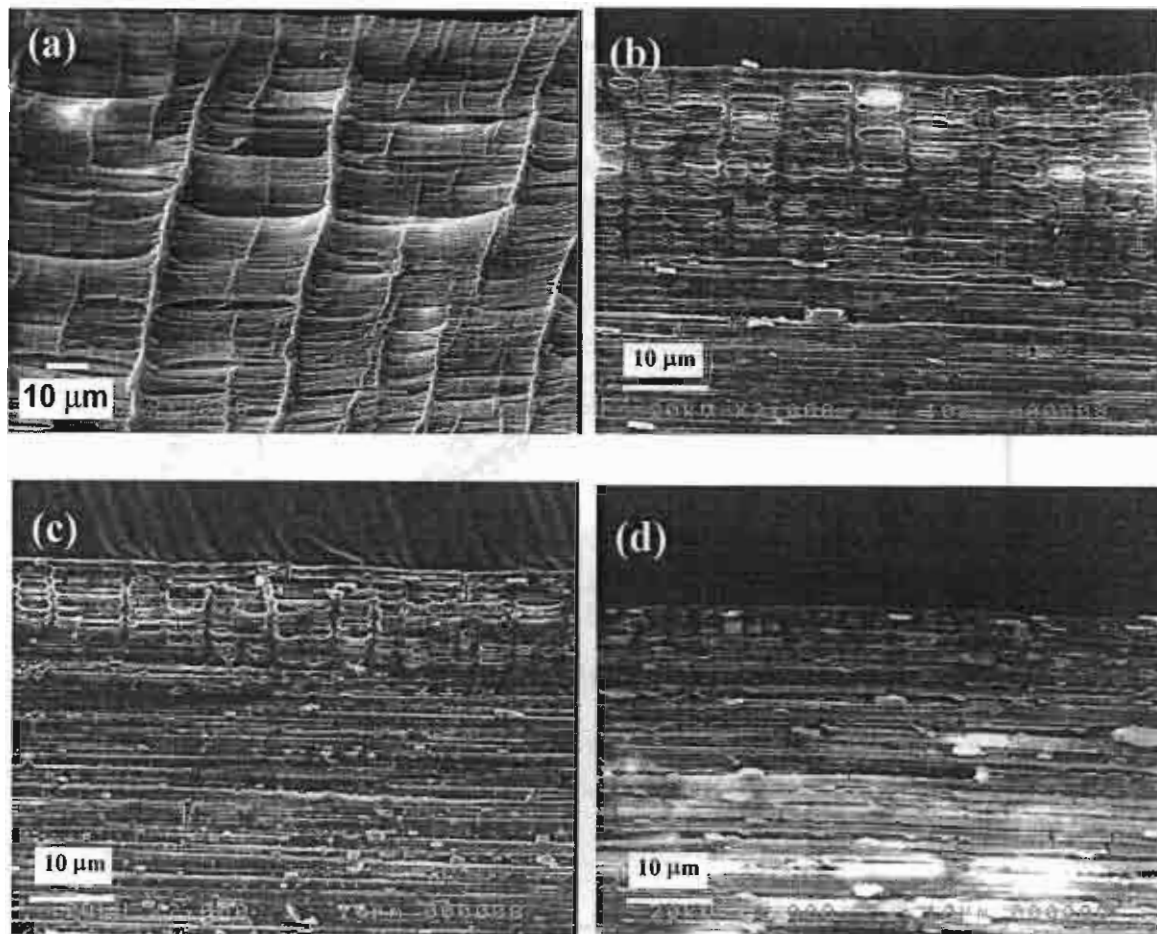


รูปที่ 55 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนอนเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรด 5000S; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และพอลิเอทิลีน + 1% เคลย์ (c) $\lambda = 10$, (d) $\lambda = 25$.

เมื่อเพิ่มปริมาณเคลือบขึ้น โครงสร้างภายในโดยส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นเพียงแนวยาวตามทิศของการดึง ซึ่งเกิดขึ้นโดยปกติ ดังรูปที่ 56 สำหรับตัวอย่างที่มีอัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดสำหรับแต่ละปริมาณเคลือบ จะสังเกตเห็นรอยแตกขนาดเล็ก ซึ่งวางตัวตั้งฉากกับทิศทางของการดึง แต่ไม่พบว่ามีลักษณะคล้ายตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนปกติ (รูปที่ 55 (b)) อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาบริเวณขอบของเส้นใย จะพบว่า มีร่องรอยของตำหนิแบบดังกล่าวนี้ อยู่ในบริเวณที่จำกัด การเปรียบเทียบโครงสร้างเหล่านี้ แสดงในรูปที่ 57 ซึ่งจะเห็นว่า ความหนาของชั้นตำหนิ มีค่าลดลง เมื่อปริมาณเคลือบในเส้นใยมีค่าเพิ่มขึ้น



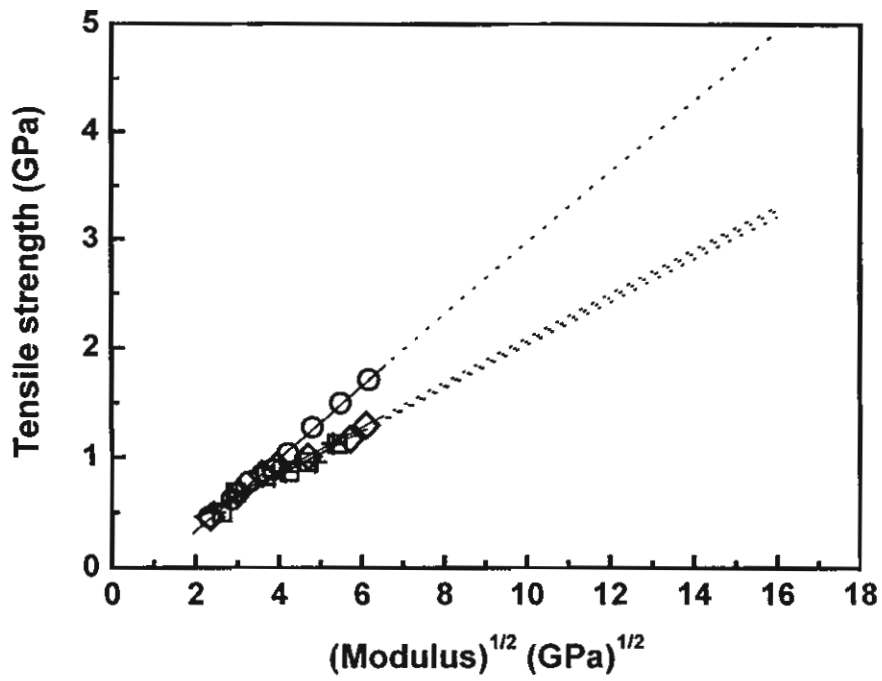
รูปที่ 56 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนานเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน - 3% เคลือบ; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และ (c) $\lambda = 30$, และพอลิเอทิลีน - 6% เคลือบ (d) $\lambda = 10$, (e) $\lambda = 25$, และ (f) $\lambda = 35$



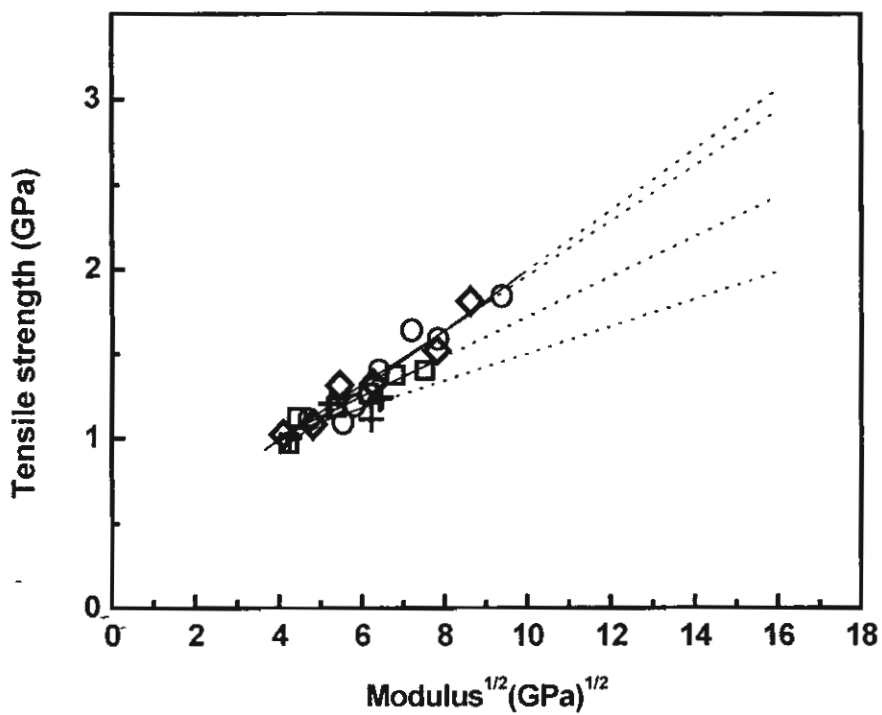
รูปที่ 57 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยต่าง ๆ ที่ดึงไปที่อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุด (a) HDPE at $\lambda=25$, 1000X; (b) HDPE + 1%OMMT at $\lambda=25$, 2000X; (c) HDPE + 3%OMMT at $\lambda=30$, 2000X; (d) HDPE + 6%OMMT at $\lambda=35$, 2000X.

จากลักษณะที่เห็นในรูปที่ 57 ข้างต้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงในการเกิดตำหนิในเส้นใยพอลิเอทิลีน แต่การวัดขนาดของตำหนิทำได้ยาก เนื่องจากตำหนิที่ทำให้ตัวอย่างเสียหาย (ขาด) ภายใต้การทดสอบนั้นไม่สามารถกำหนดได้ว่าเกิดจากส่วนใดของภาพที่เห็น ดังนั้นจึงได้ทำการวิเคราะห์ผลการทดสอบความแข็งแรงตามทฤษฎีการเสียหายที่เสนอโดย Griffith และ Ohta [27] ได้นำมาประยุกต์ใช้ในการประเมินขนาดตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตด้วยกระบวนการต่าง ๆ กัน ซึ่งขนาดของตำหนิในตัวอย่างนั้น จะแปรผกผันกับความชันของกราฟ จากกราฟจะพบว่า ความชันของกราฟจะมากขึ้น เมื่อปริมาณของเคลย์เพิ่มขึ้น แสดงว่าขนาดของตำหนิมีค่าลดลง

แม้ว่าพฤติกรรมภายใต้แรงดึงของเส้นใยพอลิเอทิลีน จะมีลักษณะคล้ายกับการเสียหายแบบเปราะ (brittle) ก็ตาม แต่ที่อุณหภูมิห้องจะยังคงมีพฤติกรรมแบบ viscoelastic ในระดับหนึ่ง ดังนั้น จึงได้ทำการวัดความแข็งแรงของเส้นใยที่อุณหภูมิ -55°C ซึ่งเป็นช่วงที่ไม่มี relaxation ใด ๆ และอาจตั้งสมมุติฐานได้ว่ามีพฤติกรรมแบบเปราะจริง ๆ เพื่อให้สอดคล้องกับทฤษฎีของกริฟฟิธ ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 59 จะเห็นว่า ความชันของกราฟจะมากขึ้น เมื่อปริมาณของเคลย์เพิ่มขึ้น ในลักษณะเดียวกันกับที่พบที่อุณหภูมิห้อง จึงอาจสรุปได้ว่า แม้ว่าพฤติกรรมของเส้นใยจะเป็นแบบเปราะมากขึ้น และน่าจะแสดงพฤติกรรมที่ขึ้นกับตำหนิมากขึ้น แต่เคลย์ก็ยังคงช่วยลดอิทธิพลของตำหนิได้ โดยตำแหน่งที่มีเคลย์ ไม่ได้ทำหน้าที่เป็นตำหนิ (แม้ที่อุณหภูมิห้อง)



รูปที่ 58 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดุลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง
 +: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.



รูปที่ 59 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดุลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ -55°C
 +: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.

ในการวิเคราะห์ผลตามทฤษฎีของ Griffith ที่ Ohta นำมาประยุกต์ใช้นี้ สามารถใช้ทำนายความแข็งแรงสูงสุด (attainable strength) ของเส้นใยที่มีขนาดตำหนิเดียวกันนี้ได้ โดยการต่อเส้นกราฟไปที่ค่ามอดุลัสเท่ากับค่าที่ทำนายทางทฤษฎี (240 GPa) ค่าความแข็งแรงสูงสุดสำหรับเส้นใยแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 11 ในตารางได้แสดงค่าที่ Ohta หาได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลของนักวิจัยอื่น ๆ เพื่อเปรียบเทียบด้วย จะเห็นว่า ค่าความแข็งแรงสูงสุดที่ทำนายโดย Ohta และค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ มีค่าที่สอดคล้องกันมาก ซึ่งแสดงว่า ความแข็งแรงของเส้นใยที่เตรียมโดยกระบวนการแบบหลอมเหลว และดึงยืดที่อุณหภูมิสูงนี้ จะมีขีดจำกัดค่าหนึ่ง ซึ่งเป็นธรรมชาติของกระบวนการ สำหรับเส้นใยคอมพอสิตที่มีปริมาณเคลย์ต่าง ๆ กัน จะเห็นว่า ความแข็งแรงสูงสุดที่ได้นี้ จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเคลย์ และมีค่าสูงถึง 4.7 GPa เมื่อใช้คอมพอสิตที่มีปริมาณเคลย์ 6% ของพอลิเอทิลีน เป็นที่น่าสังเกตว่า ค่าความแข็งแรงสูงสุด 4.7 GPa ที่ทำนายได้นี้ ต่ำกว่าค่าความแข็งแรงสูงสุดที่ Ohta ทำนายสำหรับเส้นใยที่ผลิตด้วยกระบวนการเจลสปินนิ่ง (5.1 GPa) เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ตารางที่ 11 สมบัติเชิงกลสูงสุดของเส้นใยพอลิเอทิลีนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องที่ทำนายได้

Materials	Attainable strength (GPa)
PE (hot drawing, อ้างใน [27])	3.1
HDPE	3.0
HDPE +1%OMMT	3.1
HDPE +3%OMMT	3.2
HDPE +6%OMMT	4.7

จากผลที่แสดงข้างต้นนี้ แสดงได้อย่างชัดเจนว่า การเติมออร์กาโนเคลย์ลงในพอลิเอทิลีนนั้น สามารถที่จะยับยั้งการเกิดตำหนิขึ้นในเส้นใยได้ และทำให้ได้เส้นใยที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นมาก เป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งว่า กลไกดังกล่าวนี้จะสามารถประยุกต์ใช้ในเส้นใยประเภทอื่น ๆ เช่น พอลิพรอพิลีน หรือพอลิออกซีเมทิลีน ซึ่งมีลักษณะการเกิดของตำหนิคล้ายกับพอลิเอทิลีน ได้หรือไม่

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองที่แสดงมาทั้งหมด สามารถสรุปได้ดังนี้

1. พอลิเอทิลีนที่ถูกยืดอย่างมาก จะเกิดตำหนิที่สามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน หลังผ่านการกัดด้วยกรด โครงสร้างของตำหนิค่อนข้างเป็นระเบียบ ที่ประกอบด้วยแถบที่วางตัวตั้งฉากกับแนวดึง สลับกับร่องที่ถูกกัดด้วยกรด
2. พอลิเอทิลีนที่มีความหนืดสูง หรือมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีแนวโน้มที่จะเกิดตำหนิในข้อ 1 ที่อัตราส่วนการดึงยืดที่ต่ำ สำหรับพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง การเกิดตำหนิจะเกิดที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงขึ้น
3. การเกิดตำหนิเกิดจากการเสียรูป หรือยืดออกแบบไม่สม่ำเสมอ (inhomogeneous deformation) บริเวณที่เป็นแถบวางตัวตั้งฉากกับแนวดึง มีการยืดออกน้อยกว่าบริเวณที่เป็นช่องระหว่างแถบ
4. พอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก มีโครงสร้างที่ซับซ้อน องค์ประกอบภายในสามารถแบ่งตามพฤติกรรมของคาร์บอนได้ถึง 7-8 องค์ประกอบ โดยมีองค์ประกอบหนึ่งที่มีการเคลื่อนไหวอย่างรวดเร็ว คาดว่าน่าจะมีโครงสร้างเป็นแบบ all-trans และพาดผ่านบริเวณที่ไม่เป็นผลึก
5. พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีการเพิ่มขึ้นของค่า spin-lattice relaxation time อย่างมากเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มสูงขึ้น แสดงว่า โครงสร้างภายในมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก โดยเฉพาะความตึง และการเพิ่มความยาวของผลึก
6. การเพิ่มความยาวเพื่อรับการการดึงยืดนั้น เกิดจากการยืดออกตามแนวแรง และการเลื่อนผ่านกันของไฟบริลองค์ประกอบ โดยพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเกิดแบบแรงมากกว่า แต่ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเกิดแบบหลังมากกว่า
7. สามารถใช้พอลิเอทิลีนผสมในการเตรียมเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงสูงได้ โดยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะทำหน้าที่เป็นโครงสร้างหลักให้สามารถเตรียมเส้นใยได้ ส่วนพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะช่วยให้การดึงเกิดได้ดีขึ้น
8. สามารถยับยั้งการเกิดตำหนิได้โดยการเติมออร์กาโนเคลย์ลงในพอลิเอทิลีน เส้นใยที่จะได้จะมีอัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดเพิ่มขึ้น และมีความแข็งแรงเพิ่มสูงกว่าเดิมอย่างมาก

เอกสารอ้างอิง

1. Capaccio, G., Crompton, T.A. and Ward, I.M., "Drawing behavior of linear polyethylene. II. Effect of draw temperature and molecular weight on draw ratio and modulus", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **18**, 301-309 (1980).
2. Lemstra, P.J., Kirschbaum, R., Ohta, T. and Yasuda, H., in *Developments in Oriented Polymers - 2*, edited by Ward, I.M., Elsevier Applied Science, London, pp. 39-77 (1987).
3. Prasad, K. and Grubb, D.T., "Direct observation of taut tie molecules in high-strength polyethylene fibers by Raman spectroscopy", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **27**, 381-403 (1989).
4. van Eijk, M.C.P., Leblans, P.J.R., Meier, R.J. and Kip, B.J., "Raman spectroscopic determination of the number of high-stress bearing C-C bonds within high-modulus polyethylene fibres during stress relaxation" *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1263-1265, (1990).
5. Moonen, J.A.H.M., Roovers, W.A.C., Meier, R.J. and Kip, B.J., "Crystal and molecular deformation in strained high-performance polyethylene fibers studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **30**, 361-372, (1992).
6. Amornsakchai, T., Unwin, A.P., Ward, I.M. and Batchelder, D.N., "Strain Inhomogeneities in Highly Oriented Gel-Spun Polyethylene", *Macromolecules*, **30**, 5034-5044 (1997).
7. Jarecki, L. and Meier, D. J., "Ultrahigh modulus polyethylene. II. Effect of drawing temperature on void formation and modulus", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **17**, 1611 (1979).
8. Amornsakchai, T., Cansfield, D.L.M., Jawad, S.A., Pollard, G., and Ward, I.M., "The relation between filament diameter and fracture strength for ultra-high-modulus polyethylene fibres", *J. Mater. Sci.*, **28**, 1689-1698, (1993).
9. Zhurkov, S. N., Zakrevskiy, V. A., Korsukov, V. E., and Kuksenko, V. S., "Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers", *J. Polym. Sci. A-2*, **10**, 1509 (1972).
10. Kuksenko, V. S., Ryskin, V. S., Betekhtin, V. I., Slutsker, A. I., "Nucleation of submicroscopic cracks in stressed solids", *Int. J. Fract.*, **11**, 829 (1975).
11. Kuksenko, V. S., and Slutsker, A. I., "Structural conditions of deformation and fracture of oriented crystalline polymers", *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B12**, 487 (1976).
12. Wu, W., and Black, W.B., "High-strength polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1163-1169 (1979).
13. Smith, J. B., Davies, G. R., Capaccio, G., and Ward, I. M., "The dynamic mechanical behavior of ultra-high modulus linear polyethylenes", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **13**, 2331 (1975).
14. Abo El Maaty, M. I., Bassett, D. C., Olley, R. H., Dobb, M. G., Tomka, J. G., and Wang, I. C., "On the formation of defects in drawn polypropylene fibres", *Polymer*, **37**, 213 (1996).
15. Garton, A., Sturgeon, P. Z., Carlsson, D. J., and Wiles, D. M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **15**, 2013 (1977).
16. Garton, A., Carlsson, D. J., Stepaniak, R. F., and Wiles, D. M., "Crazing of Fibrous Polymers", *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 923 (1978).
17. Juska, T., and Harrison, J. R., "A Criterion for Craze Formation", *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 767 (1982).

18. Amornsakchai, T., Olley, R. H., Bassett, D. C., Al-Hussein, M. O. M., Unwin, A. P., and Ward, I. M., "On the Influence of Initial Morphology on the Internal Structure of Highly-Drawn Polyethylene", *Polymer*, **41**, 8291-8298 (2000).
19. Amornsakchai, T., Bassett, D. C., Olley, R. H., Unwin, A. P., and Ward, I. M., "Remnant Morphologies in Highly-Drawn Polyethylene after Annealing", *Polymer*, **42**, 4117-4126 (2001).
20. Torchia, D. A. "The Measurement of Proton-Enhanced Carbon-13 T1 Values by a Method Which Suppresses Artifacts", *J. Magn. Reson.*, **30**, 613-616, (1978).
21. Kitamaru, R.; Horii, F.; Murayama, K. "Phase-Structure of Lamellar Crystalline Polyethylene by Solid-State High-Resolution C-13 NMR - Detection of the Crystalline-Amorphous Interphase", *Macromolecules*, **19**, 636-643 (1986).
22. Kuwabara, K.; Kaji, H.; Horii, F.; Bassett, D. C.; Olley, R. H. "Solid-State ¹³C NMR Analyses of the Crystalline-Noncrystalline Structure for Metallocene-Catalyzed Linear Low-Density Polyethylene", *Macromolecules*, **30**, 7516-7521 (1997).
23. Nakagawa, M.; Horii, F.; Kitamaru, R. "Phase Structure of Uniaxially Oriented Polyethylene Films as Studied by High Resolution Solid-State ¹³C n.m.r. Spectroscopy", *Polymer*, **31**, 323-328 (1990).
24. Kuwabara, K.; Kaji, H.; Tsuji, M.; Horii, F. "Crystalline-Noncrystalline Structure and Chain Diffusion Associated with the 180° Flip Motion for Polyethylene Single Crystals as Revealed by Solid-State ¹³C NMR Analyses", *Macromolecules*, **33**, 7093-7100 (2000).
25. Chaiyut, N., Amornsakchai, T., Kaji, H., and Horii, F. "Solid-State 13C NMR Investigation of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene - Detection of the Oriented Noncrystalline Component", *Polymer*, **47**, 2470-2481 (2006).
26. Chaiyut, N., "A Study of Structural Defect Formation in Highly Drawn Polyethylenes", Ph. D. Thesis, Mahidol University (2005)
27. Ohta, T., "Review on processing ultra high tenacity fibers from flexible polymer", *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 697-703 (1983).

Output จากโครงการ

1. ณัฐภูมิ ชัยยุตต์ และทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, "อิทธิพลของสภาวะในการดึงต่อการพัฒนาของตำหนิที่เกิดขึ้นภายในโพลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก" เอกสารประกอบการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28 (2545)
2. ณัฐภูมิ ชัยยุตต์ ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย Hironori Kaji และ Fumitaka Horii, "การศึกษาโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในโพลิเอทิลีนที่ผ่านการยืดอย่างมากด้วยเทคนิค solid-state ^{13}C NMR" เอกสารประกอบการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 30 (2547)
3. Taweechai Amornsakchai, Nattawut Chaiyut, , Hironori Kaji and Fumitaka Horii. "Solid-State ^{13}C NMR Study of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene Samples", abstract presented in Japan Polymer Meeting 2003
4. Nattawut Chaiyut, Taweechai Amornsakchai, Hironori Kaji, and Fumitaka Horii "Solid-State ^{13}C NMR Investigation of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene - Detection of the Oriented Noncrystalline Component", *Polymer*, 47, 2470-2481 (2006).
5. Nattawut Chaiyut, "A Study of Structural Defect Formation in Highly Drawn Polyethylenes", Ph.D. Thesis, Mahidol University (2005).
6. Nattawut Chaiyut and Taweechai Amornsakchai, "On the Development and Some Characteristics of Internal Defect Formed in Highly Drawn Polyethylenes", in preparation *J Appl. Polym. Sci.*
7. Nattawut Chaiyut, Taweechai Amornsakchai and Sombat Thanawan, "Local Mechanical Properties of Defect Formed in Highly Drawn High Density Polyethylene: An Atomic Force Microscopy Study", in preparation for *J Appl. Polym. Sci.*
8. Siripan Chantrasakul and Taweechai Amornsakchai, "High Strength Polyethylene Fibers from High Density Polyethylene/Organoclay Composites", in preparation for *Polym. Adv. Technol.*
9. Siripan Chantrasakul, "A Study of High Density Polyethylene/Organoclay Composite Fibres: Mechanical Properties and Morphology", M.Sc. Thesis, Mahidol University (2006).
10. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ โดยการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูง สำหรับการผลิตเกราะกันกระสุนน้ำหนักรเบากว่าวัสดุภายในประเทศ (เอกสารเผยแพร่โครงการ)

ภาคผนวก

อิทธิพลของสภาวะในการดึงต่อการพัฒนาของตำหนิที่เกิดขึ้นภายในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก

EFFECT OF DRAWING CONDITIONS ON THE DEVELOPMENT OF INTERNAL DEFECTS IN HIGHLY DRAWN HIGH DENSITY POLYETHYLENES

ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ และทวิชย์ อมรศักดิ์ชัย*

Nattawut Chaiyut and Taweekchai Amornsakchai*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand; e-mail address : sctam@mahidol.ac.th

บทคัดย่อ: งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้างพื้นฐาน (morphology) ในทิศทางการดึง ที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก โดยชิ้นงานตัวอย่างจะถูกดึงด้วย 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกดึงที่ 75°C ที่ความเร็ว 100 mm/min จะทำให้ได้ draw ratio ประมาณ 10 หลังจากนั้นนำมาดึงเพิ่มในขั้นที่ 2 ไปยัง draw ratio ต่างๆ ด้วยสภาวะการดึงที่ต่างกัน ซึ่งพบว่าตำหนิที่เกิดขึ้นหลังจากการดึงในขั้นที่ 2 มี 2 ประเภทคือ โครงสร้างที่ประกอบด้วย longitudinal pockets ที่อยู่ระหว่างแถบที่เรียงตัวในแนวความกว้างของตัวอย่างหรือเรียกว่า "Pisa" structure และรอยแตกที่เกิดขึ้นในทิศตั้งฉากกับการดึง (transverse cracks) เมื่อเพิ่ม draw ratio พบว่า "Pisa" structure จะเห็นได้ชัดเจนขึ้น ส่วน cracks ก็จะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความเร็วในการดึง พบว่าโครงสร้างทั้งสองยังคงปรากฏให้เห็นแต่จะเกิดขึ้นที่ draw ratio ที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าจำนวนของ cracks จะลดลงอย่างมากเมื่อดึงที่อุณหภูมิสูง แต่สำหรับการดึงด้วยความเร็วต่ำ cracks ยังคงมีจำนวนที่ค่อนข้างคงที่เมื่อเทียบกับการดึงด้วยความเร็วสูง ซึ่งลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นในระหว่างทำการดึงนั้นจะสัมพันธ์กับ draw ratio drawing temperature และ drawing speed

Abstract: Longitudinal morphology of highly drawn HDPE was investigated in this work. HDPE samples were firstly drawn at 75°C, 100 mm/min to draw ratio ~ 10 and then further drawn to higher different draw ratio at various drawing conditions. Two types of defects after second drawing were observed, parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or "Pisa" structure and cracks perpendicular to drawing direction or transverse crack. From SEM micrographs, "Pisa" structure was found to become more distinct, and transverse cracks increase in number when draw ratio was increased. With increasing drawing temperature and decreasing drawing speed, these textures can still be observed but at higher draw ratio. The number of cracks decreased when drawing temperature was increased, however, those drawn at slow drawing speed were still the same. It is found that the appearance of defects formed during drawing related to draw ratio, drawing temperature and drawing speed.

Methodology: HDPE used was 6200B grade ($\bar{M}_w=2.5 \times 10^5$, $\bar{M}_n=3.8 \times 10^4$) obtained from Bangkok Polyethylene PCL., Thailand. Sheets were prepared by compression molding at a temperature of 160°C then crystallized in water at room temperature. Dumbbell specimens (gauge length = 20 mm and width 5 mm) cut from the sheets were firstly drawn at 75°C and 100 mm/min using an Instron testing machine. Second drawing of specimens was carried out at the following conditions: 75°C, 100 mm/min; 75°C, 10 mm/min; and 100°C, 100 mm/min. Draw ratio was calculated from the separation of ink marks printed on the original surface. To prepare specimen for SEM, the drawn samples were embedded in Kraton® block copolymer (Shell). Longitudinal surface was removed with a glass knife in a microtome. The exposed surface was etched with a permanganic reagent for 2 hr at room temperature, with 1% solution of potassium permanganate in a 10:4:1 (by volume) mixture, respectively, of concentrated sulfuric acid, 85% orthophosphoric acid and water. Longitudinal morphology is then observed under SEM.

Result, Discussion and Conclusion: SEM micrographs of highly drawn HDPE show two characteristic textures, "Pisa" structure and transverse cracks. For samples drawn at 75°C, 100 mm/min and at various draw ratios. At low draw ratio, unclear entire bands can be observed, etched pockets are quite short, whereas transverse cracks have small quantity. With increasing draw ratio, bands display more distinct features, pockets are longer and cracks also tend to increase in number. When drawing temperature is increased to 100°C (second stage of drawing), the longitudinal morphology of the sample still contains similar features as that drawn at 75°C but the draw ratio at which the defects are observed shifted to higher value and cracks are deeply decreased in number. For low drawing speed (10 mm/min, 75°C), the features are still the same, however, they appear at higher draw ratio and cracks are almost unchanged in number. From the results, it may be suggested that the occurrence of sharp bands should result from drawing of unclear bands at low draw ratio both from top and bottom side of them as that observed in neck extending process. Incorporation or merging of smaller etched pockets should occur when transverse bands are broken, therefore, longer etched pockets are resulted. Crack formation and appearance of "Pisa" structure are proposed to relate to molecular mobility of polymer chains which is controlled by drawing temperature and drawing speed. Both textures would be retarded as temperature is increased. Transverse cracks and "Pisa" structure can be observed and found to depend on both draw ratio and drawing temperature. The higher the draw ratio the defects are more develop, that is higher number of the cracks, more distinct "Pisa" structure, and longer distance bands formed by band breaking. With increasing drawing temperature and decreasing drawing speed, the defects are observed at higher draw ratio with similar pattern.

Acknowledgement: Nattawut Chaiyut wishes to acknowledge the studentship provided by The Thailand Research Fund (TRF) through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (grant no. PHD/0158/2544).

- References:** (1) Jarecki, L. and Meier, D. J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1611, 1979.
 (2) Amornsakchai, T., Olley, R. H., Bassett, D. C., Al-Hussein, M. O. M., Unwin, A. P. and Ward, I. M., *Polymer*, **41**, 8291, 2000.
 (3) Amornsakchai, T., Bassett, D. C., Olley, R. H., Unwin, A. P. and Ward, I. M., *Polymer*, **42**, 4117, 2001.
 (4) Abo El Maaty, M. I., Bassett, D. C., Olley, R. H., Dobb, M. G., Tomka, J. G. and Wang, I. C., *Polymer*, **37**, 213, 1996.
 (5) Komatsu, T., *J. Mater. Sci.*, **28**, 3035, 1993.
 (6) Amornsakchai, T. and Songtipya, P., *Polymer*, **43**, 4231, 2002.

Keywords: highly drawn high density polyethylene, Pisa structure, longitudinal defects, band separation

การศึกษาโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างมากด้วยเทคนิค solid-state ^{13}C NMR

STUDY OF STRUCTURE AND MOLECULAR MOTION IN HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES USING SOLID-STATE ^{13}C NMR TECHNIQUE

ณัฐวุฒิ ชัยยศ¹, ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย^{1*}, Hironori Kaji², และ Fumitaka Horii²

Nattawut Chaityut¹, Taweechai Amornsakchai^{1*}, Hironori Kaji², and Fumitaka Horii²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand;

²Institute for Chemical Research, Kyoto University, Japan

*e-mail address: sctam@mahidol.ac.th

บทคัดย่อ: งานวิจัยนี้ได้เน้นถึงการศึกษาในส่วนโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลและระดับการดึงยืดที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค solid-state ^{13}C NMR spectroscopy ซึ่งจากผลของ $T_{1\rho}$ relaxation time ในทุกตัวอย่างพบว่าส่วนของผลึกประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีระดับการเคลื่อนที่ต่างกัน 4 กลุ่ม โดย 3 กลุ่มใน 4 กลุ่มนี้สามารถพบได้ในชิ้นตัวอย่างโดยทั่วไปที่เป็นไอโซโทปิกและอีก 1 กลุ่มที่มี chemical shift ใกล้เคียงกับ orthorhombic crystalline phase แต่มีค่า $T_{1\rho}$ ที่สั้นมาก โดยคาดว่ามี conformation เป็นแบบ all-trans และจากผลของ $T_{1\rho}$ และ $T_{2\rho}$ relaxation times สามารถบอกได้ว่าในส่วนที่ไม่เป็นระเบียบประกอบด้วยส่วนที่เป็น interfacial และ rubbery amorphous และจากการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ก็ทำให้สามารถยืนยันผลข้างต้นได้ นอกจากนี้ยังได้รายงานอิทธิพลของระดับการดึงยืดและน้ำหนักโมเลกุลที่มีต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของบางกลุ่มอีกด้วย

Abstract: The structure and molecular motion of highly drawn polyethylene have been studied by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. Polyethylenes with different molecular weights and draw ratios were used. $T_{1\rho}$ relaxation time for crystalline component was found to compose of 4 components. Three from four components can be normally seen in isotropic samples and another one component having the chemical shift close to orthorhombic crystalline phase but having very short $T_{1\rho}$. This component was suggested to be all-trans conformation. From $T_{1\rho}$ and $T_{2\rho}$ relaxation times for noncrystalline component, interfacial and rubbery amorphous components can be assigned. The above results can be confirmed by lineshape analysis of fully relaxed spectra. In addition, the effect of draw ratio and molecular weight on molecular motion of some components are also reported.

Methodology: High density polyethylenes (HDPEs) having different molecular weights (MW), 6200B, 1600J, and KM490K, at different levels of drawing were investigated. HDPE sheets were compression molded from pellets at 160°C and solidified by quenching in water. Dumbbell specimens were cut from these sheets and drawn in a hot air oven at 75°C at a speed of 100 mm/min to different draw ratios. Solid-state ^{13}C NMR spectra were obtained on a Chemagnetic CMX-400 spectrometer operating under a static magnetic field of 9.4 T. The MAS rate was set to 4 kHz. The ^1H and ^{13}C field strengths $\gamma B_1/2\pi$ were 62.5 kHz and contact time for the cross polarization process was 1.0 ms. Spin-lattice relaxation time ($T_{1\rho}$) of crystalline and noncrystalline phases were measured by the CPT1 and solid-state saturation recovery pulse sequences, respectively. Spin-spin relaxation time ($T_{2\rho}$) of the noncrystalline phase was obtained with solid-state spin-echo pulse sequence. Fully relaxed DD/MAS ^{13}C NMR spectra was measured by the 45° single pulse sequence with recycle delay times longer than the respective longest $T_{1\rho}$ of the sample.

Results, Discussion and Conclusion: Only NMR results for quenched HDPE 1600J having draw ratio of 31x are displayed here and comparison with other grades and draw ratios will be shown later.

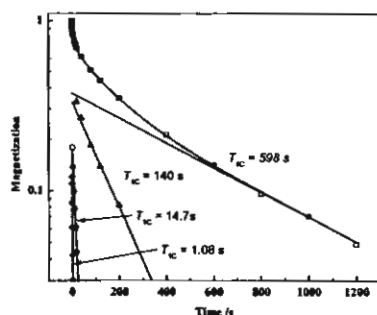


Figure 1. ^{13}C spin-lattice relaxation behavior of the resonance at 33.0 ppm obtained by CPT1 pulse sequence.

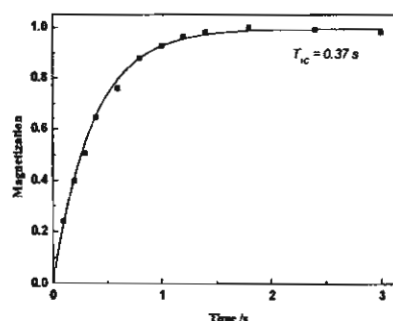


Figure 2. ^{13}C spin-lattice relaxation behavior of the resonance at 31.5 ppm obtained by the solid-state saturation recovery pulse sequence.

Figure 1 displays that four spin-lattice relaxation times, T_{1C} , are required to describe completely the observed behavior. Similar spin-lattice relaxation behavior was also observed for all samples with different draw ratios and molecular weights. From Figure 2, it is clearly seen that the relaxation process of non-crystalline component can be described by only one relaxation time of 0.37 s. Such behavior was also observed in all other samples.

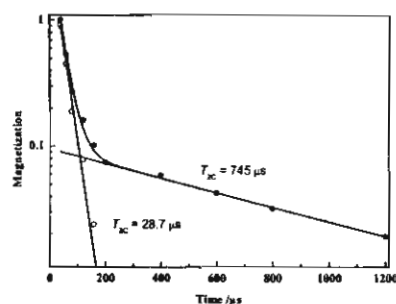


Figure 3. ^{13}C spin-spin relaxation behavior of the resonance at 31.5 ppm obtained by solid-state ^{13}C spin-echo pulse sequence.

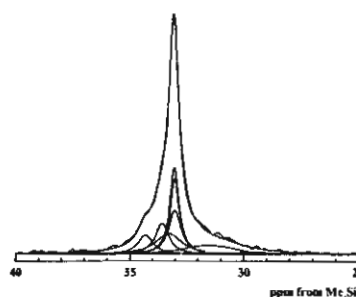


Figure 4. Fully relaxed DD/MAS ^{13}C NMR spectra obtained by the 45° single pulse sequence with recycle delay time longer than the respective longest T_{1C} .

The noncrystalline region seems to consist of only one component considering from the T_{1C} value. As shown in Figure 3, this region can be separated into two components with different spin-spin relaxation times (T_{2C}) assigned as interfacial and rubbery amorphous components. It can be suggested that these two components have different chain conformation but show the same molecular mobility. Eight components, 1 monoclinic, 3 orthorhombic, 1 interfacial, 1 rubbery amorphous, and other two components around 33.2 and 33.6 ppm, were obtained from lineshape analysis of fully relaxed spectra as shown in Figure 4. The first six components can be normally seen in isotropic samples. The component at about 33.2 ppm having T_{1C} in the order of second is suggested, based on separated studies, to be chains with all-*trans* conformation which could be taut-tie molecules that traverse the noncrystalline region. The 33.6 ppm component did not show particular behavior, however, it was supposed to be also all-*trans* conformation. Figure 5 shows that the longest T_{1C} increases with increasing draw ratio and MW. It can be

suggested that, because of high entanglement density, the molecular chains in high

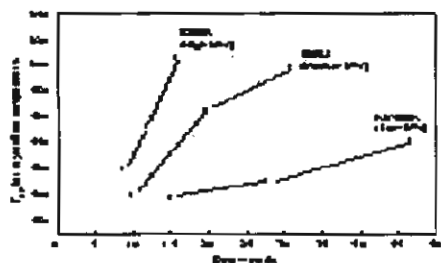


Figure 5. Plot of the longest T_{1C} for crystalline component at 33.0 ppm against draw ratios and MWs.

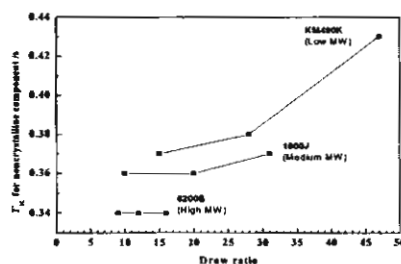


Figure 6. Plot of T_{1C} for noncrystalline component at 31.5 ppm against draw ratios and MWs.

MW HDPE were easily stretched and their all-*trans* sequence became longer and also more restricted than the lower ones. Figure 6 shows that, in contrast crystalline component, molecular chains in noncrystalline component in low MW HDPE has more restricted motion than in the higher one with increasing draw ratio. This may be due to the smaller amount of entanglement density in low MW HDPE, so chain slipping occurred easily, a little bit of chain stretching can increase T_{1C} significantly.

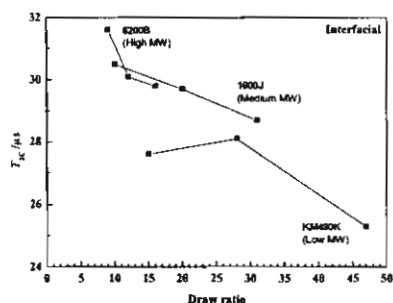


Figure 7. Plot of T_{2C} for interfacial component against draw ratios and MWs.

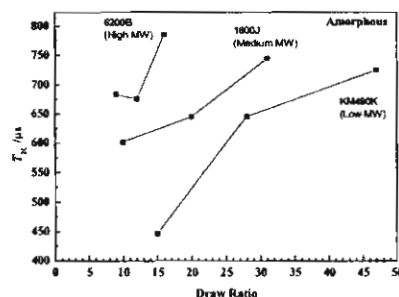


Figure 8. Plot of T_{2C} for rubbery amorphous component against draw ratios and MWs.

It can be seen in Figure 7 that T_{2C} values of interfacial component were very short and decreased with increasing draw ratio, and seem not to be affected by MW. This suggests that restricted motion occurred in this component. For amorphous component, T_{2C} values increased with further drawing and increasing MW as shown in Figure 8. This suggests that amorphous was occupied by highly mobile molecules. In accord to an increasing in T_{1C} for noncrystalline components, it can be suggested that this phenomena is dominated by interfacial component. The increasing of mobility in amorphous component with increasing draw ratio and MW may be due to the present of highly mobile molecules which amorphous are separated out from the system.

Acknowledgement: TA is grateful to The Thailand Research Fund for granting the research project RSA4580038. NC is a student in the Royal Golden Jubilee Program (grant no. PHD/0158/2544).

References: [1] Kitamaru, R., Horii, F., Murayama, K., *Macromolecules*. **1986**, 19, 636.
[2] Kuwabara, K., Kaji, H., Horii, F., Bassett, D.C., Olley, R.H., *Macromolecules*. **1997**, 30, 7516.

Keyword: highly drawn polyethylene, solid-state ^{13}C NMR, entanglement density, molecular weight, draw ratio.

Solid-State ^{13}C NMR Study of the Structure and Dynamics for Highly Drawn Polyethylene Samples

Taweechai Amornsakchai and Nattawut Chaiyut

Faculty of Science, Mahidol University

Hironori Kaji and Fumitaka Horii

Kyoto University, Institute for Chemical Research

Introduction

Polyethylene (PE) exists in several different physical states and structures despite its very simple molecular structure. Various techniques which are sensitive to different components or structures have been employed in order to gain as much as information to deduce the structure and morphology. Among these are the existence of the interfacial phase, the existence of the multicomponent crystalline phase, etc.^{1,2} Solid-state ^{13}C NMR is one of the best techniques which could provide structural information for solid polymers. It has been used to identify the existence of two types of crystal forms and two types of noncrystalline phases which have different ^{13}C chemical shifts. In addition, components which were claimed to be the intermediate phases, having ^{13}C chemical shifts in between, have also been reported.³ They were tentatively suggested to associate with the interface of the monoclinic and orthorhombic phases. In this study uniaxially drawn high density polyethylene samples have been investigated by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. These sample were shown to contain defects with very distinct morphology called as "Pisa structure."³ Some results on the structure and dynamics of the materials will be presented.

Experimental

Samples: Materials used in this study was high density polyethylenes grade 6200B manufactured by Bangkok Polyethylene Pcl, Thailand. The material has a melt flow index of 0.5 g/10 min and $\overline{M}_w = 2.5 \times 10^5$ and $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 6.58$. Sheets were compression molded from pellets at 160°C and solidified by quenching in water. Dumbbell specimens were cut from these sheets and drawn in a hot air oven set at 75°C at a speed of 100 mm/min. Samples were uniaxially drawn to draw ratios of 9x, 12x and 16x. They are designated as DPE9, DPE12 and DPE16, respectively.

Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy: Solid-state ^{13}C NMR spectra were obtained on a Chemagnetics CMX-400 spectrometer operating under a static magnetic field of 9.4 T. The MAS rate was set to 4 kHz. The ^1H and ^{13}C field strengths $\gamma B_1/2\pi$ were 62.5 kHz and the contact time for the cross polarization (CP) process was 0.5 ms. ^{13}C spin-lattice relaxation times ($T_{1\rho}$) were measured by the CPT1 pulse sequence or the saturation recovery pulse sequence for solid-state measurements.

Results and Discussion

Figure 1 displays ^{13}C spin-lattice relaxation behavior of crystalline component appearing at 33 ppm of solid-state drawn polyethylene of draw ratio 16. The relaxation behavior cannot be described by a single relaxation time as generally observed in isotropic polyethylene.^{1,2} However, in this sample four spin-lattice relaxation times, $T_{1\rho}$, are required to describe completely the observed behavior.

Similar spin-lattice relaxation behavior describing with four relaxation times was also observed for other samples with different draw ratios. Full account for DPE9 and DPE12 together with DPE16 will be reported later. The fastest relaxed component has $T_{1\rho}$ in the order of second. In order to check the existence of such fast relaxing component and determine its ^{13}C chemical shift, the 90° single

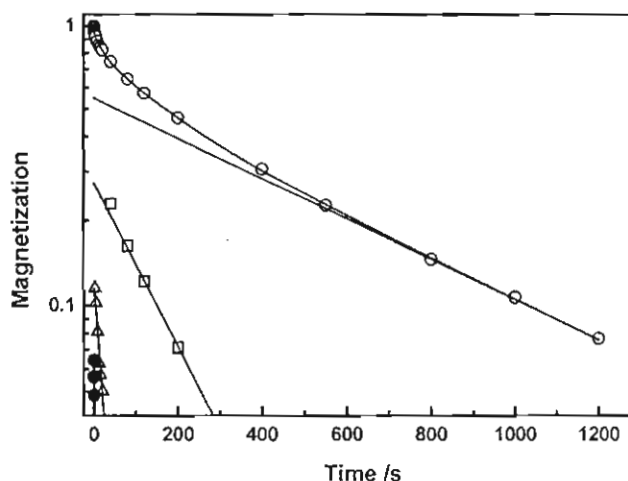


Figure 1 ^{13}C spin-lattice relaxation behavior of the resonance line at 33.00 ppm for DPE16, which was obtained by the CPT1 pulse sequence.

Solid-State ^{13}C NMR Study of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene Samples

Taweechai Amornsakchai and Nattawut Chaiyut (Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand), Hironori Kaji and Fumitaka Horii (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan)

Tel & Fax: 0774-38-3148; horii@scl.kyoto-u.ac.jp

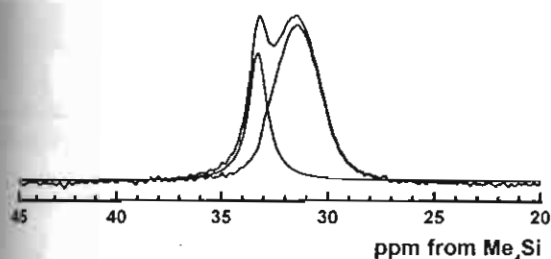


Figure 2 Partially relaxed DD/MAS ^{13}C NMR spectra measured for DPE16 by the 90° single pulse sequence with a recycle delay of 0.5 s.

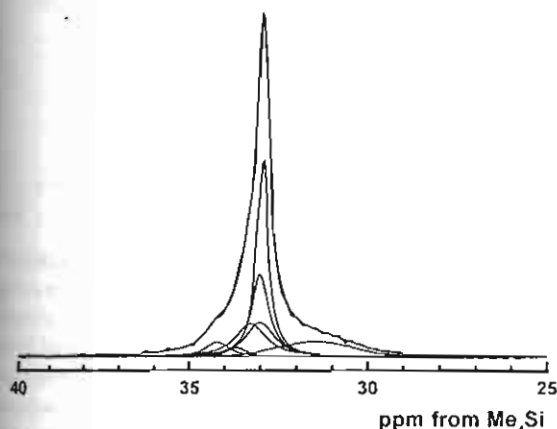


Figure 3 Fully relaxed DD/MAS ^{13}C NMR spectra measured for DPE16 by the 90° single pulse sequence with recycle delay 5 times longer than the longest $T_{1\rho}$.

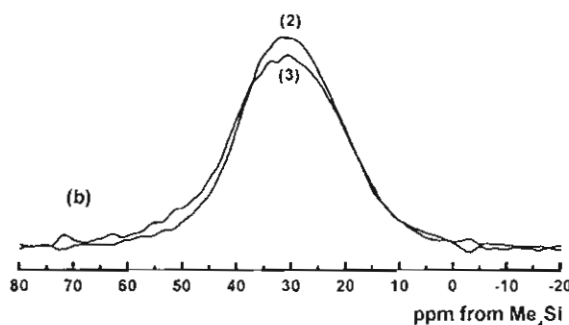
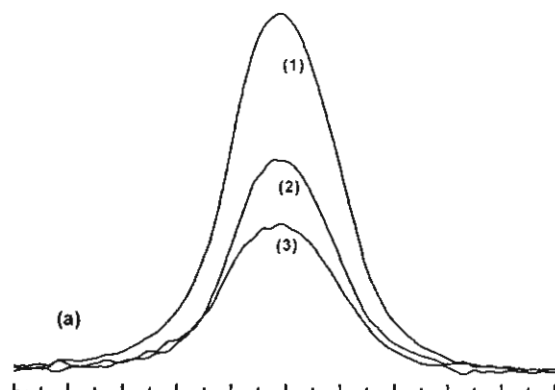


Figure 4 ^{13}C CSA spectra of DPE16 obtained without MAS with the solid-state saturation recovery pulse sequence with different delay times: (1) 1 s; (2) 0.2 s; (3) difference spectrum $((1) - 1.45 \times (2))$, which should be the fast all-*trans* component. (b) ^{13}C CSA spectra of the fast all-*trans* component (3) and the noncrystalline component (2) as demonstrated with the same integrated intensity.

ulse sequence with a recycle delay of 0.5 s was employed and the result is shown in Figure 2. This component was found to have a ^{13}C chemical shift value of 33.25 ppm, slightly higher than the value of 33.0 ppm normally observed for the crystalline resonance line. The existence of this component was also confirmed by the line shape analysis of the fully relaxed dipolar decoupled (DD)/MAS spectrum as shown in Figure 3. The chemical shift of this component suggests that it should have the all-*trans* conformation and its very short $T_{1\rho}$ also implies very high molecular mobility. It is, therefore, proposed that this component could be the taut tie-molecules which traverse the noncrystalline region. To ascertain this proposal, chemical shift anisotropy (CSA) spectra for components with short $T_{1\rho}$ values were recorded and resolved into those of the noncrystalline and fast all-*trans* components as shown in Figure 4. For the interfacial and rubbery amorphous components with the shortest $T_{1\rho}$ their CSA spectrum displays only slight asymmetry as expected. In contrast, the CSA spectrum of the fast all-*trans* component shows higher asymmetry but is still much narrower than that of the normal orthorhombic crystalline phase, indicating high degree of motional averaging of the CSA. Further CP/DD NMR characterization of the all-*trans* component is in progress by setting the draw axis parallel or perpendicular to the static magnetic field.

Acknowledgments

T. Amornsakchai is grateful to The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for visiting fellowship to the Institute for Chemical Research, Kyoto University. TA is also grateful to The Thailand Research Fund for granting the research project RSA4580038. N. Chaiyut is a student in The Royal Golden Jubilee Program (PHD/0158/2544, 2L MU/44/H1).

References

1. Kitamaru, R.; Horii, F.; Murayama, K. *Macromolecules*, **1986**, *19*, 636.
2. K. Kuwabara, H. Kaji, F. Horii, D. C. Bassett, and R. H. Olley R. H. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7516.
3. Hillebrand, L.; Schmidt, A.; Bolz, A.; Hess, M.; Veeman, W.; Meier, R.J.; van der Velden, G. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5010.
4. Amornsakchai, T.; Songtipya, P. *Polymer*, **2002**, *43*, 4231.



Solid-state ^{13}C NMR investigation of the structure and dynamics of highly drawn polyethylene—detection of the oriented non-crystalline component

Nattawut Chaikut ^a, Taweekchai Amornsakchai ^{a,*}, Hironori Kaji ^b, Fumitaka Horii ^{b,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Phayathai, Bangkok 10400, Thailand

^b Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

Received 20 August 2005; received in revised form 11 January 2006; accepted 25 January 2006

Available online 20 February 2006

Abstract

The structure and dynamics of highly drawn polyethylene samples were studied by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. The analyses of the ^{13}C spin-lattice relaxation time ($T_{1\rho}$) and the ^{13}C spin-spin relaxation time ($T_{2\rho}$) have revealed that at least three components with different $T_{1\rho}$ and $T_{2\rho}$ values, which correspond to the crystalline, less mobile non-crystalline, and rubbery amorphous components, exist for these materials, as in the case of isothermally crystallized samples. However, another component with a mass fraction of 0.13–0.18 exists which has a ^{13}C chemical shift very close to that of the orthorhombic crystalline phase but has an extremely small $T_{1\rho}$. Since this component is believed to have the all-trans conformation, it is termed fast all-trans. The chemical shift anisotropy (CSA) spectra for various samples that have small $T_{1\rho}$ values have been recorded and resolved into those of the non-crystalline and fast all-trans components. As expected, the CSA spectra of the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components that have the smallest $T_{1\rho}$ values display only a slight asymmetry. In contrast, the CSA spectrum of the fast all-trans component displays higher asymmetry. However, the spectrum is still much narrower than that of the normal orthorhombic crystalline phase, indicating a high degree of motional averaging. It is proposed that this component should be a highly oriented non-crystalline component, which may exist as taut tie-molecules traversing the non-crystalline region. To account for the narrow CSA, this component must undergo rapid fluctuation with large amplitudes at the torsional potential minimum in each C–C bond and possibly an additional random jump or diffusional rotation around the chain axis. Additional measurements obtained by aligning the draw axis of the sample parallel or perpendicular to the static magnetic field indicate that the fast all-trans component is oriented along the drawing direction and subjected to rapid motion around the chain axis.

© 2006 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: Drawn polyethylene; Solid-state ^{13}C NMR; Oriented non-crystalline

Introduction

The structure and morphology of polyethylene, both in the isotropic and oriented states, have received much attention. The main reason for this is its simple chemical structure that can generally serve as a model for polymers. Despite its simple structure, it is possible to produce various physical states and structures for polyethylene. Several techniques that are specific to different components or structures have been employed in order to obtain sufficient

information to deduce the structure and morphology of this polymer. Some of these techniques are simple mechanical measurements, dynamic mechanical analyses, DSC, optical and electron microscopy, electron and X-ray diffractometry, and Raman, Infrared, and NMR spectroscopy. To date, although new findings are reported regularly, such as the existence of the intermediate phase and the existence of the multicomponent crystalline phase, several questions remain to be solved. Solid-state ^{13}C NMR is one of the best techniques to provide structural information on solid polymers. Using this technique, a wealth of information can be obtained. In the simplest case, an isotropic chemical shift of a chemically identical polymer depends on conformation, packing, and relatively slow molecular motion of the constituent chains. Further, sophisticated pulse sequences and higher dimensional spectroscopy can provide more detailed structural information.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: sciam@mahidol.ac.th (T. Amornsakchai), horii@sci.kyoto-u.ac.jp (F. Horii).

In this paper, we investigate the detailed structure of solid-state drawn high-density polyethylene by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. This technique was used to identify the existence of four phases—two crystalline and two non-crystalline—that exhibit distinct ^{13}C chemical shifts, namely, the monoclinic crystalline phase (MCP), the orthorhombic crystalline phase (OCP), and the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous phases, respectively [1–3]. Since these components can be identified by solid-state ^{13}C NMR, they were considered. Although, the highly mobile non-crystalline component [4,5] was identified as a separate component, it is not considered in this study. In addition to the above four phases, components that were classified as intermediate components having in-between ^{13}C chemical shifts were also observed [6,7]. They were assumed to be associated with the MCP/OCP interface [6,7] or the crystalline/amorphous interphase [7]. Such intermediate components have been the subject of many investigations; largely by Raman spectroscopy [8–11] and recently by NMR spectroscopy [12–14]. This study focuses on the intermediate component and describes the detection of the oriented non-crystalline component that has the all-trans conformation.

2. Experimental section

2.1. Samples

The material used in this study was a high-density polyethylene, grade 6200B, manufactured by Bangkok Polyethylene Pcl, Thailand. This material has a melt flow index of 0.5 g/10 min and $\overline{M}_w = 2.5 \times 10^5$ and $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 6.58$. The sheets were compression molded from pellets at 160 °C and solidified by quenching in water. Dumbbell specimens were cut from these sheets and drawn in a hot-air oven set at 75 °C at a speed of 100 mm/min. The draw ratios were calculated using the separation of the ink marks printed on the samples. The samples were drawn to draw ratios of 9×, 12×, and 16×, and they were designated as DPE9, DPE12 and DPE16, respectively. Each drawn sample was cut into small pieces using a sharp razor blade and packed into a magic angle-spinning (MAS) rotor.

2.2. Solid-state ^{13}C NMR spectroscopy

Solid-state ^{13}C NMR spectra were primarily obtained using a Chemagnetics CMX-400 spectrometer operating under a static magnetic field of 9.4 T. The MAS rotor comprised a 7.5-mm diameter zirconia rotor and the rate was set at 4 kHz. The ^1H and ^{13}C field strengths $\gamma B_1/2\pi$ were 62.5 kHz and the contact time for the cross polarization (CP) process was 1.0 ms. ^{13}C chemical shifts were expressed as values relative to tetramethylsilane (Me_4Si) by using the CH_3 line at 17.36 ppm of hexamethylbenzene crystals as an external reference. Spin-lattice relaxations of the orthorhombic crystalline and non-crystalline phases were measured by the CPT1 [15] and solid-state saturation recovery [3,16] pulse sequences, respectively. The spin-spin relaxation of the non-crystalline phase

was obtained by the solid-state spin-echo pulse sequence [3,16]. ^{13}C chemical shift anisotropy (CSA) spectra of components having smaller ^{13}C spin-lattice relaxation time ($T_{1\rho}$) values were obtained without MAS for each sample packed in a MAS rotor using the solid-state saturation recovery pulse sequence [3,16] by setting a short $T_{1\rho}$ delay time.

CP/dipolar decoupling (DD) ^{13}C NMR spectra were obtained for drawn samples at different temperatures on a Chemagnetics CMX-200 spectrometer operating under a static magnetic field of 4.7 T. A JEOL CP/DD probe with a goniometer was employed by setting the draw axis of each sample parallel or perpendicular to the magnetic field. Most of experimental conditions were approximately the same as those for the measurements by the CMX-400 spectrometer, unless described specifically.

2.3. X-ray measurements

The degrees of crystallinity of the drawn samples were estimated using the X-ray diffraction patterns. The samples were cut into small pieces and diffraction patterns were recorded using a Nonius DIP2000 image plate system. A monochromatized X-ray beam with a wavelength of 1.54 Å produced by a rotating anode operating at 40 kV and 70 mA was used. Its intensity was integrated in the direction of the incident beam. Three crystalline peaks and a broad non-crystalline peak, all with Gaussian lineshape, were fitted to the diffraction patterns at approximately $2\theta = 15\text{--}30^\circ$. The degree of crystallinity was calculated from the peak area of the crystalline peaks [MCP (001), OCP (110), and OCP (200)] and the total area.

3. Results

3.1. CP/MAS ^{13}C NMR spectra

Fig. 1 displays CP/MAS ^{13}C NMR spectra of highly drawn HDPE samples. It can be observed that the most prominent feature of the spectra is the CH_2 resonance line of the OCP at 33.0 ppm. Small fractions of the MCP and non-crystalline resonances are present downfield and upfield, respectively, from the main resonance line. The fractions of components cannot be deduced from the CP/MAS spectra due to differences in their CP efficiencies. However, it can be simply observed that the amount of the non-crystalline component at the upfield shoulder tends to decrease with increasing draw ratio.

3.2. Spin relaxation behavior

3.2.1. ^{13}C Spin-lattice relaxation behavior

In the CP/MAS spectra shown above, it can be observed that sufficiently large quantities of the crystalline and non-crystalline phases are present for spin relaxation studies. ^{13}C spin-lattice relaxation behavior was investigated for the resonance line at 33.0 ppm by the CPT1 pulse sequence to examine whether this line contains some components with different $T_{1\rho}$ values as already reported for other polyethylene samples

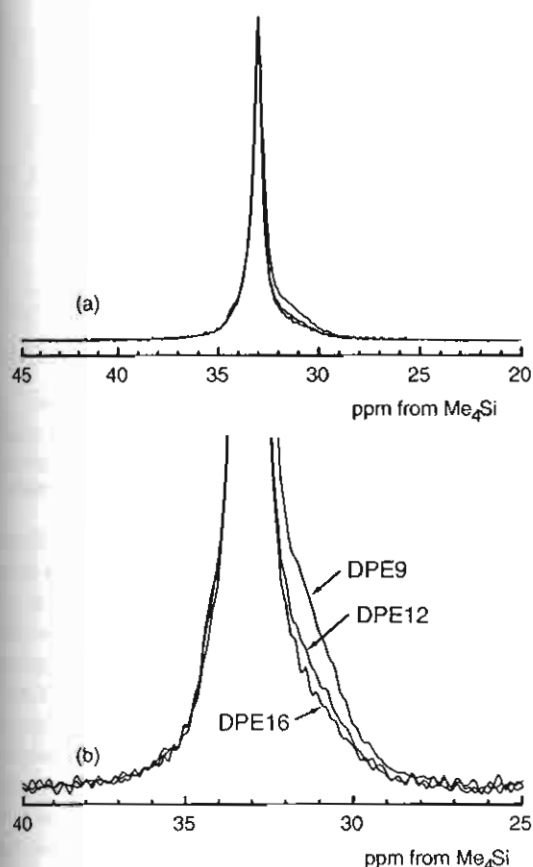


Fig. 1. (a) Comparison of CP/MAS ^{13}C NMR spectra of DPE9, DPE12, and DPE16; (b) enlarged spectra of (a).

[16,18,19]. With regard to DPE16, the normalized peak height at 33.0 ppm is plotted against the $T_{1\rho}$ delay time in Fig. 2. It is found that a single exponential decay cannot be fitted to the observed result, and, therefore, multiple exponential decay may be required [17]. As suggested by several previous studies [3,16,18,19], an attempt was first made to fit three lines of exponential decay to the results. An unsatisfactory fit was obtained since there is a low percentage

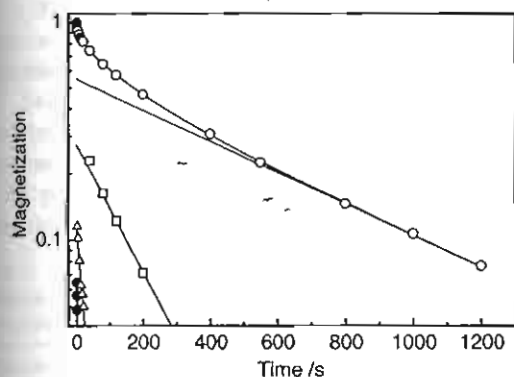


Fig. 2. ^{13}C spin-lattice relaxation behavior of the resonance line at 33.00 ppm in DPE16, which was obtained by the CPT1 pulse sequence. The peak intensities indicated by circles are plotted against the delay time for the relaxation.

Table 1

Apparent mass fractions (w) and spin-lattice relaxation times ($T_{1\rho}$) of components constituting the resonance line at 33.00 ppm

Parameters	DPE9	DPE12	DPE16
w_A	0.11 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.01
$T_{1\rho}^A$ (s)	1.39 ± 0.18	0.90 ± 0.18	1.10 ± 0.14
w_B	0.16 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.11 ± 0.02
$T_{1\rho}^B$ (s)	18.9 ± 3.8	9.8 ± 3.0	22.7 ± 4.1
w_C	0.27 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.27 ± 0.02
$T_{1\rho}^C$ (s)	126 ± 16	95 ± 12	150 ± 14
w_D	0.46 ± 0.04	0.55 ± 0.02	0.55 ± 0.03
$T_{1\rho}^D$ (s)	519 ± 28	552 ± 20	606 ± 24

of the intensity that remains unfitted in the short time region. A fit with four exponential decays was tried next, and the best fit was obtained as shown in Fig. 2. DPE9 and DPE12 were also found to exhibit similar behavior and required four exponential decays. The reliability of the four-component analysis is very high because the $T_{1\rho}$ values obtained differ significantly from each other [17]. The results for all the samples are listed in Table 1. It can be seen that the ^{13}C spin-lattice relaxation behavior for the 33.0 ppm region requires four differential components with a wide range of $T_{1\rho}$ values. The characterization of the smallest $T_{1\rho}$ component will be made below and the other three components should be assigned to the orthorhombic crystalline components with different $T_{1\rho}$ values detected by this $T_{1\rho}$ analysis probably owing to the much less contributions of other co-existing components, as seen in Fig. 6 later, and the smaller $T_{1\rho}$ s. It should be noted here that the fraction reported in the table was determined by the peak height in the CPT1 measurement. These values are not indicative of the real mass fractions of the respective components in the sample due to differences in the CP efficiency and line width.

The ^{13}C $T_{1\rho}$ values for the resonance line at 33.0 ppm range from a few seconds to about 600 s. The largest $T_{1\rho}$ value for each sample appears to increase with increasing draw ratio. On the basis of these $T_{1\rho}$ analyses, lineshapes of three orthorhombic crystalline components, which can be described as Lorentzians with different chemical shifts and line widths, were determined by the subtraction method [20] for the partially relaxed spectra, which were obtained using different $T_{1\rho}$ delay times and used for the multi-component lineshape analysis of fully relaxed spectra as described later.

The solid-state saturation recovery pulse sequence was employed for the non-crystalline phase appearing at 31.5 ppm due to its fast relaxation behavior. Each recovery process can be described by a single exponential as previously reported for isotropic polyethylene samples [3,16,18,19], and all the drawn samples were found to have a $T_{1\rho}$ of 0.34 or 0.36 s, as shown in Table 3.

3.2.2. ^{13}C Spin-spin relaxation behavior

The ^{13}C spin-spin relaxation behavior was studied without ^1H decoupling during the relaxation only for the non-crystalline phase in each sample to examine the existence of the rubbery amorphous component in the drawn samples. The solid-state spin-echo pulse sequence [3,16] was used, and it

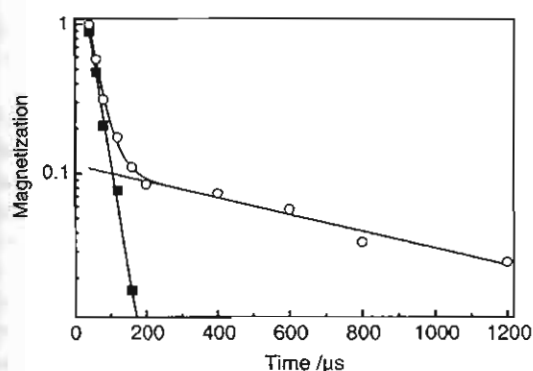


Fig. 3. ^{13}C Spin-spin relaxation behavior of the resonance line at 31.50 ppm for DPE16, which was obtained by the solid-state ^{13}C spin-echo pulse sequence. The peak intensities indicated by circles are plotted against the delay time for the relaxation.

was found that two components were required to describe the decay in magnetization of the non-crystalline phase. The spin-spin relaxation time, T_{2C} , of one component was about 30 μs , and that of the other was about 700 μs . According to previous studies for the isothermally crystallized isotropic samples [3,16,19], they correspond to the interfacial and rubbery amorphous components, respectively. However, the former component should be called the less mobile non-crystalline component compared to the rubbery amorphous component for the drawn polyethylene samples. An example of the results is shown in Fig. 3 for DPE16. Table 2 lists the results obtained for all the samples. It can be observed that the T_{2C} value of the less mobile non-crystalline component decreases slightly with increasing draw ratio while that of the rubbery amorphous component increases with increasing draw ratio. It should be noted here that some amount of the rubbery amorphous component is involved even in highly drawn polyethylene samples.

3.3. 90° Single pulse measurements

3.3.1. Partially relaxed spectra measured with a short recycle delay

In the spin-lattice relaxation behavior of the 33.0 ppm resonance line shown above, a component with very fast relaxation ($T_{1C} \sim 1$ s) was observed. In order to confirm the existence of this component, a 90° single pulse measurement with a short recycle delay of 0.5 s was conducted. The spectrum displayed two peaks: one is close to the position of the OCP and the other corresponds to the non-crystalline component. The spectrum is dominated by

Table 2

Apparent mass fractions (w) and spin-spin relaxation times (T_{2C}) of the non-crystalline components appearing at 31.50 ppm

Parameters	DPE9	DPE12	DPE16
w_A	0.96 ± 0.02	0.96 ± 0.02	0.97 ± 0.02
T_{2C}^A (μs)	31.6 ± 1.6	30.1 ± 1.5	29.8 ± 1.5
w_B	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01
T_{2C}^B (μs)	684 ± 45	676 ± 40	786 ± 44

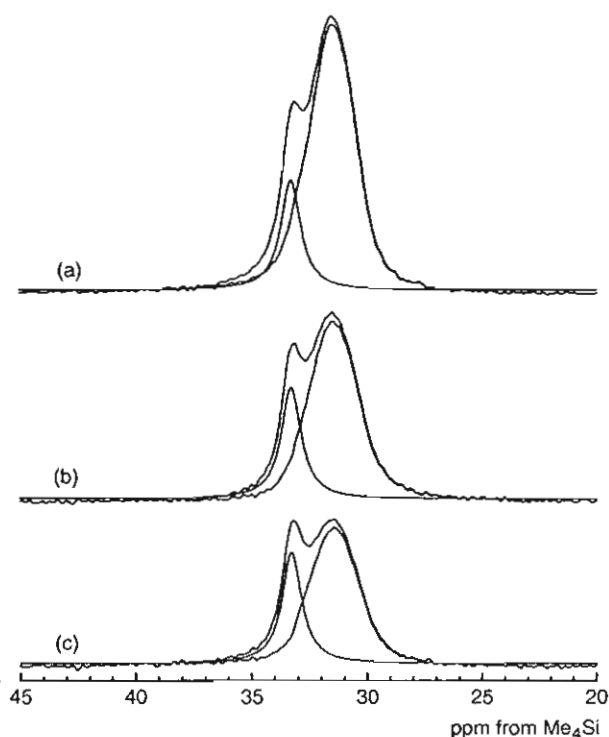


Fig. 4. Partially relaxed DD/MAS ^{13}C NMR spectra measured for DPE9 (a), DPE12 (b), and DPE16 (c) by the 90° single pulse sequence with a recycle delay of 0.5 s. A Lorentzian curve was fitted at about 33.3 ppm for each partially relaxed spectrum and a smooth lineshape was obtained for the non-crystalline component by subtracting the Lorentzian curve from each spectrum.

the non-crystalline component. As the draw ratio is increased, the spectrum continues to exhibit two peaks; however, the amount of the non-crystalline component decreases. These results are shown in Fig. 4. For each spectrum, a Lorentzian curve at about 33.3 ppm can be fitted to all the samples. This Lorentzian lineshape at 33.3 ppm is used for the multi-component lineshape analysis of fully relaxed spectra, as described later. The lineshape of the non-crystalline component for each sample can then be obtained by the subtraction of the Lorentzian at 33.3 ppm from the total spectrum.

The non-crystalline lineshape thus obtained is found to be fairly broad and does not have a simple Lorentzian lineshape. Attempts to separate the broad peak into multiple Lorentzian peaks were not successful. To avoid complexities, the non-crystalline lineshape is retained; further, it is used for the multi-component lineshape analysis of fully relaxed ^{13}C NMR spectra, as described later. The non-Lorentzian lineshape of the less mobile non-crystalline component has also been previously observed in drawn polyethylene [18]. When we needed to determine the mass fractions of the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components, the non-crystalline lineshape was further separated into these components by the subtraction of the rubbery amorphous component from the total non-crystalline lineshape in each sample. Here, the lineshape of the rubbery amorphous component, which was well assumed as a Lorentzian, was

ained as a longer T_{2C} component shown in Fig. 3 for each sample by the solid-state spin-echo pulse sequence [3,16].

1.2 Fully relaxed spectra

In the relaxation results shown above, at least seven components constitute the ^{13}C NMR spectra of the samples; one Lorentzian corresponding to the MCP peak at 34.2 ppm, one Lorentzian with different half-widths forming the OCP peak at 33.0 ppm, one non-Lorentzian composed of two non-crystalline components similar to the cases of isotropic samples [16,19], and an additional Lorentzian at about 33.3 ppm in drawn samples. The general procedure for obtaining the number of components and the spectra of the components is summarized in a flow chart shown in Fig. 5. The procedures to experimentally determine their lineshapes and chemical shift values were described above. In order to verify this finding and

obtain the mass fraction of each component, fully relaxed spectra of the samples were recorded using a 90° single pulse with recycle delay times that were greater than five times of the largest T_{1C} values in the respective samples. The spectra are shown in Fig. 6 and multi-component lineshape analyses were conducted on them using the constituent components described above. The least-squares method was used to obtain best fits for the fully relaxed spectra. Here, the non-crystalline components, whose total lineshape is given as an upfield contribution in Fig. 4, were subtracted from each fully relaxed spectrum in advance, for simplicity. In each least-squares fitting, only the chemical shifts and intensities of the three crystalline components were fixed around their respective values that had been obtained by the subtraction method described above or by the T_{1C} analysis shown in Table 1 and several fittings were conducted by changing their fixed chemical shifts and

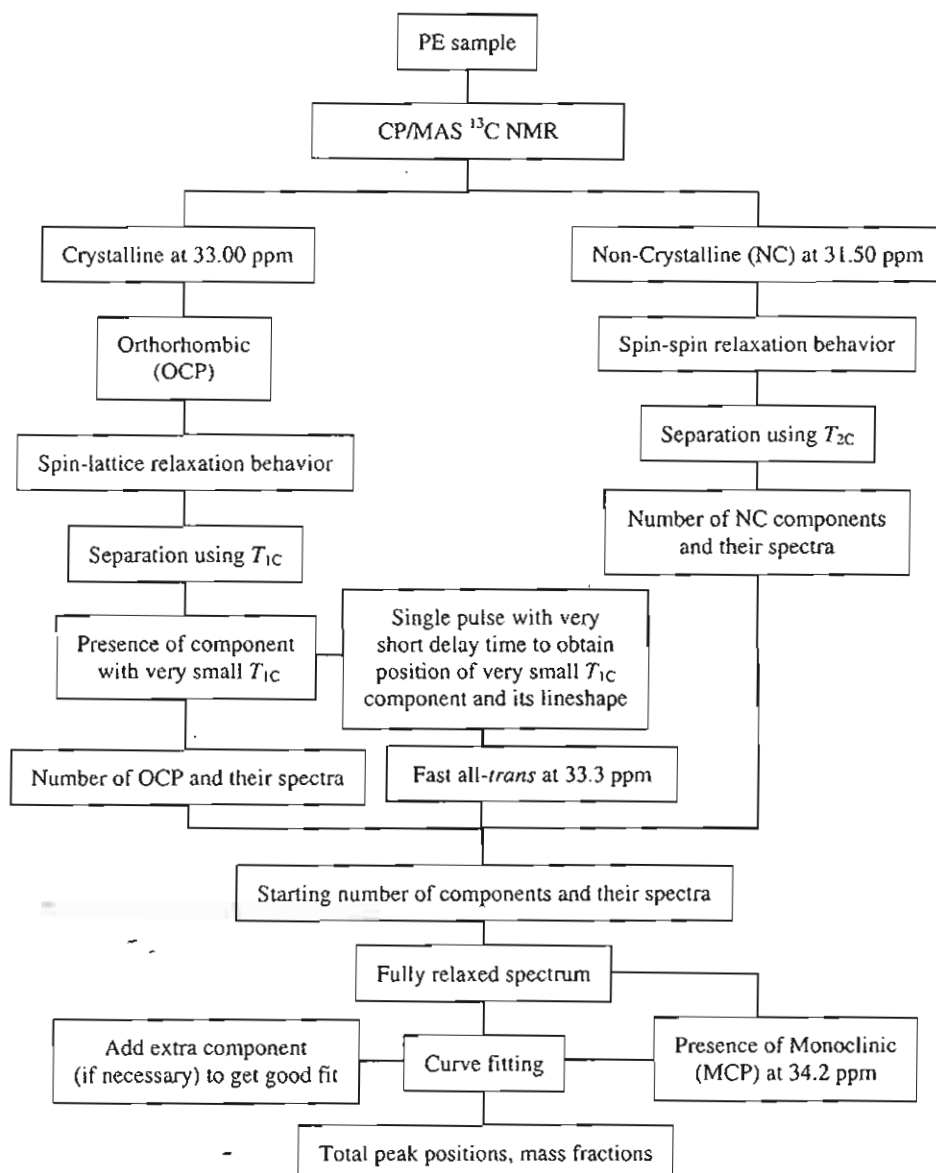


Fig. 5. Flow chart for a general procedure in determining the number of components and their own spectra for the lineshape analysis of a fully relaxed spectrum for drawn polyethylene.

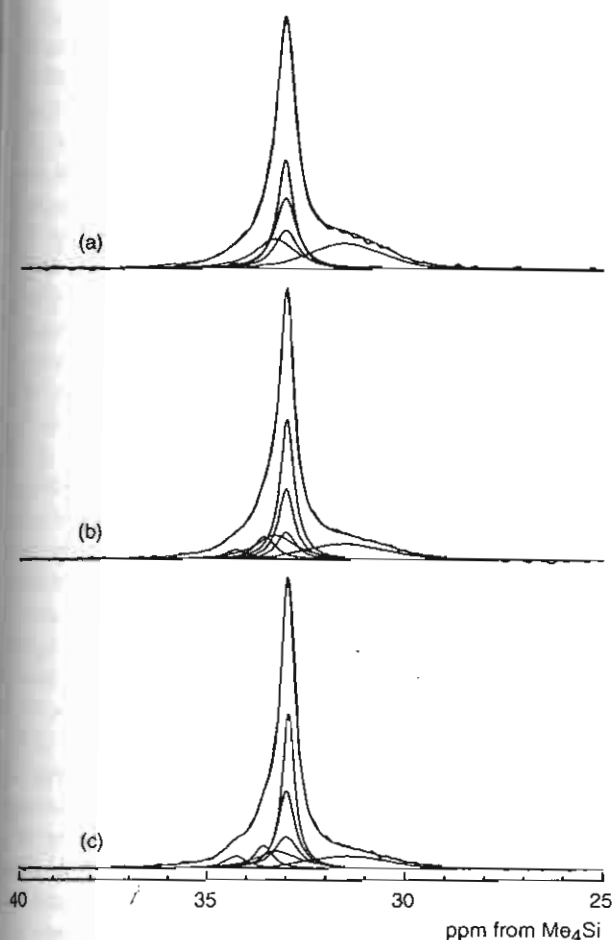


Fig. 6. Fully relaxed DD/MAS ^{13}C NMR spectra measured for DPE9 (a), DPE12 (b), and DPE16 (c) by the 90° single pulse sequence with recycle delay times longer than five times of the longest $T_{1\rho}$ values for the respective samples. The mass fractions of the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components shown in Tables 3 and 4 were determined as described in the text.

Table 3

The numerical results obtained by the lineshape analysis of the fully relaxed spectra for different samples

	Peak 1 MCP	Peak 2 all-trans	Peak 3 all-trans	Peak 4 OCP 1	Peak 5 OCP 2	Peak 6 OCP 3	Peak 7 less mobile non-crystalline	Peak 8 rubbery amorphous
DPE9								
Chemical shift (ppm)	34.27 ± 0.04	–	33.28 ± 0.01	33.01 ± 0.01	33.01 ± 0.01	33.02 ± 0.01	31.50	30.50
$T_{1\rho}$ (s)	–	–	1.39 ± 0.18	18.9 ± 3.8	126 ± 16	519 ± 28	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01
$T_{1\rho}$ (μs)	–	–	–	–	–	–	31.6 ± 1.6	684 ± 43
Half-width (ppm)	0.60 ± 0.11	–	1.24 ± 0.20	0.71 ± 0.13	0.65 ± 0.11	0.48 ± 0.10	~ 2.26	–
Mass fraction	0.02 ± 0.005	0	0.18 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.25 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.01 ± 0.005
DPE12								
Chemical shift (ppm)	34.25 ± 0.03	33.54 ± 0.02	33.27 ± 0.01	33.00 ± 0.01	32.99 ± 0.01	32.97 ± 0.01	31.50	30.50
$T_{1\rho}$ (s)	–	$< 16^a$	0.90 ± 0.18	9.8 ± 3.0	95 ± 12	552 ± 20	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01
$T_{1\rho}$ (μs)	–	–	–	–	–	–	30.1 ± 1.5	676 ± 40
Half-width (ppm)	0.83 ± 0.11	0.64 ± 0.12	1.24 ± 0.20	0.57 ± 0.11	0.47 ± 0.12	0.43 ± 0.12	~ 2.50	–
Mass fraction	0.04 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.16 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.01 ± 0.005
DPE16								
Chemical shift (ppm)	34.26 ± 0.02	33.57 ± 0.01	33.23 ± 0.01	32.99 ± 0.01	32.99 ± 0.01	32.94 ± 0.01	31.50	30.50
$T_{1\rho}$ (s)	–	$< 16^a$	1.10 ± 0.14	22.7 ± 4.1	150 ± 14	606 ± 24	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.01
$T_{1\rho}$ (μs)	–	–	–	–	–	–	29.8 ± 1.5	786 ± 44
Half-width (ppm)	0.72 ± 0.06	0.56 ± 0.15	1.35 ± 0.22	0.73 ± 0.14	0.52 ± 0.11	0.37 ± 0.10	~ 2.53	–
Mass fraction	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.12 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.01 ± 0.005

^a Estimated approximately using the delay time at which the peak disappears in the spectrum measured by the CPT1 pulse sequence.

intensities. If no good fit could be obtained, such a case was neglected. When several good fits were obtained, then an averaged value and its dispersion for each parameter were determined in these fits for each sample.

As shown as the best fit case in each sample in Fig. 6, a reasonably good fit was obtained in each drawn sample. The main difference among the samples lies in the non-crystalline region whose amount decreases as the draw ratio increases. Another notable difference is the existence of a new additional peak at 33.5 ppm, which is also described as a Lorentzian, for the samples with higher draw ratios. Eight peaks are required to satisfactorily fit the spectra of DPE12 and DPE16, while seven peaks are sufficient for DPE9. The parameters of the peaks are displayed in Table 3 [21]. The peaks that have known or published origins are stated explicitly as MCP, OCP, and less mobile non-crystalline and rubbery amorphous phases. The peaks that do not currently have clear origins at present are called all-trans. As evident from Table 3, these all-trans components appear at about 33.5 and 33.3 ppm for all the samples. The 33.5 ppm component is found only in DPE12 and DPE16, while the other peaks are observed in all the samples.

The mass fractions of the various components can be summarized as follows. The fractions of the MCP and the all-trans component at 33.5 ppm, if present, range from about 0.07 to 0.08. The mass fraction of the all-trans component at 33.3 ppm is as somewhat high as approximately 0.16 for all the draw ratios. The OCP mass fractions for DPE9, DPE12 and DPE16 are about 0.59, 0.57, and 0.63, respectively. The fraction of the less mobile non-crystalline component decreases from 0.20 to 0.14 and further to 0.11 with increasing draw ratio, while it remains as low as 0.01 for the rubbery amorphous component. These results appear to suggest that the entire OCP increases as the less mobile non-crystalline component decreases.

As far as solid-state ^{13}C NMR is concerned, there are only two known positions for the crystalline region, i.e. 34.2 ppm for the MCP and 33.0 ppm for the OCP. This results in degrees of crystallinity of about 61, 61 and 68% for DPE9, DPE12, and DPE16, respectively. These values are very close to those (59, 61 and 69%, respectively) estimated by wide-angle X-ray diffractometry.

The appearance of two new peaks observed at 33.5 and 33.3 ppm in specific cases is notable since they are not generally observed. The 33.5 ppm peak, which is 0.5 ppm downfield of our OCP, is believed to be equivalent to the 34 ppm peak observed for the UHMWPE nascent reactor powder in which the OCP peak is observed at 32.8 ppm [7]. The 33.3 ppm peak, which is about 0.3 ppm downfield of our OCP, is believed to be equivalent to the 33.0 ppm peak observed for ultraoriented polyethylene in which the OCP peak is observed at 32.8 ppm [6].

The effects of temperature on the various components described above were studied in DPE12. The fully relaxed spectrum of the sample was recorded at 60 and 80 °C, and the lineshape analysis of the spectrum was carried out. The results are listed in Table 4. The results obtained at room temperature (23 °C) are incorporated in the table to facilitate comparison. At 60 °C, the fully relaxed spectrum can still be separated into eight peaks but with different mass fractions. When the temperature is increased to 80 °C, the fully relaxed spectrum can be separated into seven peaks: the peak at 33.5 ppm is found to disappear. Attempts were made to fit a curve assuming the presence of a peak at 33.5 ppm, but none resulted in a good fit. It can be, therefore, concluded that, as the temperature increases, the fraction of the all-trans component at 33.3 ppm increases, while that at 33.5 ppm decreases and finally disappears at 80 °C. As seen in Table 4, changes are also

observed in other components; however, they will be investigated in another study.

3.4. Chemical shift anisotropy

From the above results, the component at 33.3 ppm was observed in all the drawn samples. This component was found to have a very small $T_{1\rho}$ value of the order of 1 s. The chemical shift at which it appears suggests that this component should have the all-trans conformation. Its small $T_{1\rho}$ value suggests that it may undergo rapid local fluctuation with rates comparable to the ^{13}C Larmor frequency. In order to obtain more detailed information about molecular motion of this component, the CSA spectrum of this component was evaluated.

Fig. 7 displays the CSA spectrum of DPE9 obtained by the solid-state saturation recovery pulse sequence [3,16] using a $T_{1\rho}$ delay time of 1 s. The spectrum was resolved into the non-crystalline and fast all-trans components using the difference between their $T_{1\rho}$ values. The latter spectrum (3) was obtained by the subtraction of the former spectrum (2) measured at a delay time of 0.2 s from the total spectrum (1). It can be observed that both components do not exhibit the static CSA powder pattern of polyethylene orthorhombic crystals [19]: the non-crystalline component (2) exhibits a nearly symmetric peak while the fast all-trans (3) displays a slightly larger contribution at a lower field [22]. A similar trend is observed for DPE16, as shown in Fig. 8; however, the CSA spectra of both the non-crystalline and fast all-trans components are broader than those of DPE9 [23].

The CSAs of the randomly oriented samples shown above can only provide an overview of the average motion of the fast all-trans component at 33.3 ppm in the samples. To obtain specific information regarding the orientation and the mode of

Table 4
The numerical results obtained by the lineshape analysis of the fully relaxed spectra for DPE12 at various temperatures

	Peak 1 MCP	Peak 2 all-trans	Peak 3 all-trans	Peak 4 OCP1	Peak 5 OCP2	Peak 6 OCP3	Peak 7 less mobile non-crystalline	Peak 8 rubbery amorphous
23 °C								
Chemical shift (ppm)	34.25 ± 0.03	33.54 ± 0.02	33.27 ± 0.01	33.00 ± 0.01	32.99 ± 0.01	32.97 ± 0.01	31.50	30.50
$T_{1\rho}$ (s)	—	< 16 ^a	0.90 ± 0.18	9.8 ± 3.0	95 ± 12	552 ± 20	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01
$T_{2\rho}$ (μs)	—	—	—	—	—	—	30.1 ± 1.5	676 ± 40
Half-width (ppm)	0.83 ± 0.11	0.64 ± 0.12	1.24 ± 0.20	0.57 ± 0.11	0.47 ± 0.12	0.43 ± 0.12	~2.50	—
Mass fraction	0.04 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.16 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.01 ± 0.005
60 °C								
Chemical shift (ppm)	34.29 ± 0.02	33.69 ± 0.03	33.26 ± 0.01	33.03 ± 0.01	33.03 ± 0.01	33.00 ± 0.01	31.50	30.87
$T_{1\rho}$ (s)	—	< 16 ^a	1.53 ± 0.24	10.2 ± 2.9	94.2 ± 14	309 ± 17	0.48 ± 0.02	0.48 ± 0.02
$T_{2\rho}$ (μs)	—	—	—	—	—	—	34.1 ± 2.2	684 ± 48
Half-width (ppm)	1.46 ± 0.15	0.86 ± 0.16	1.27 ± 0.15	1.10 ± 0.14	0.92 ± 0.12	0.92 ± 0.13	2.19	1.97
Mass fraction	0.07 ± 0.01	0.01 ± 0.005	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.10 ± 0.01
80 °C								
Chemical shift (ppm)	34.35 ± 0.01	—	33.27 ± 0.01	33.06 ± 0.01	33.07 ± 0.01	33.04 ± 0.01	31.50	30.50
$T_{1\rho}$ (s)	—	—	1.22 ± 0.12	9.7 ± 2.0	54.4 ± 10	250 ± 13	0.73 ± 0.02	0.73 ± 0.02
$T_{2\rho}$ (μs)	—	—	—	—	—	—	38.1 ± 2.3	838 ± 50
Half-width (ppm)	1.62 ± 0.14	—	1.45 ± 0.15	1.25 ± 0.13	1.22 ± 0.13	1.18 ± 0.14	2.30	1.53
Mass fraction	0.05 ± 0.01	0	0.17 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.13 ± 0.02

^a Estimated approximately using the delay time at which the peak disappears in the spectrum measured by the CPT1 pulse sequence.

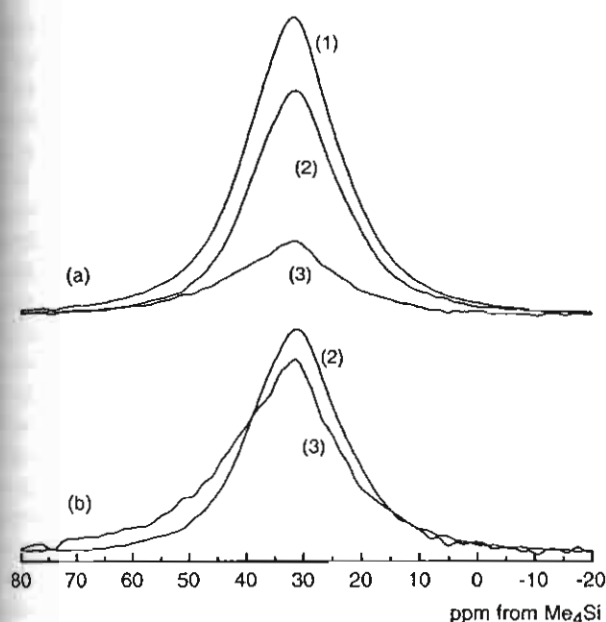


Fig. 7. (a) ^{13}C CSA spectra of DPE9 obtained without MAS by the solid-state saturation recovery pulse sequence with different delay times: (1) 1 s; (2) 0.2 s; (3) difference spectrum ((1) $-1.87 \times (2)$), which should be the fast all-trans component. (b) ^{13}C CSA spectra of the fast all-trans component (3) and the non-crystalline component (2) as demonstrated with the same integrated intensity.

motion of this component, a CSA spectrum of DPE12 was measured further by aligning the draw axis parallel or perpendicular to the static magnetic field B_0 using a CP/DD ^{13}C NMR probe with a goniometer. The spectra were recorded

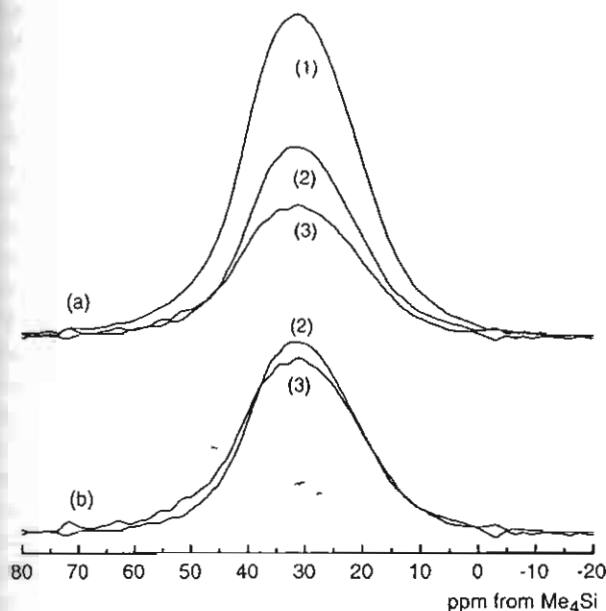


Fig. 8. ^{13}C CSA spectra of DPE16 obtained without MAS by the solid-state saturation recovery pulse sequence with different delay times: (1) 1 s; (2) 0.2 s; (3) difference spectrum ((1) $-1.45 \times (2)$), which should be the fast all-trans component. (b) ^{13}C CSA spectra of the fast all-trans component (3) and the non-crystalline component (2) as demonstrated with the same integrated intensity.

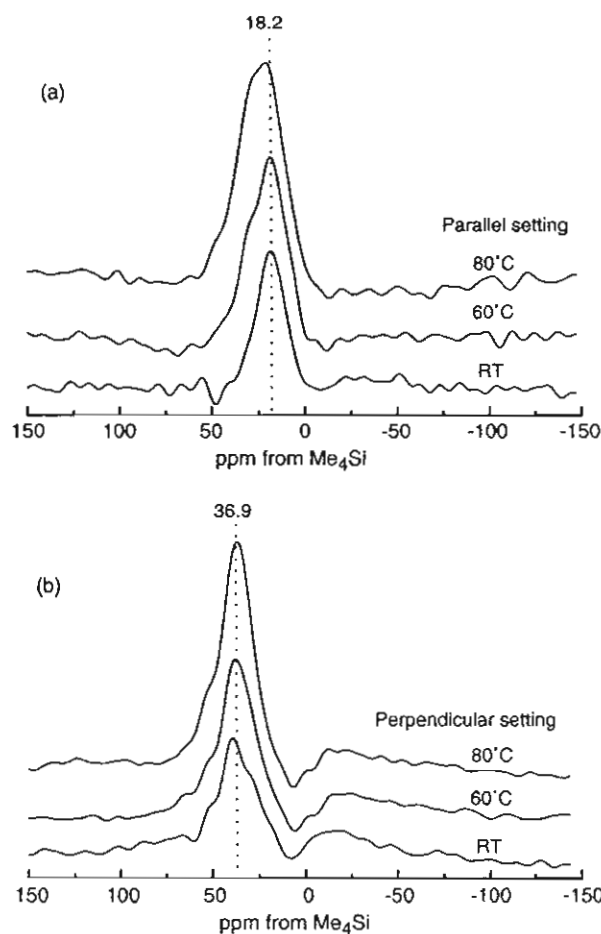


Fig. 9. ^{13}C CSA spectra of the fast all-trans component obtained for DPE12 at different temperatures by setting the draw axis of the sample parallel (a) or perpendicular (b) to the static magnetic field.

at room temperature, 60 and 80 °C using the solid-state saturation recovery pulse sequence with short delay times of 0.5 and 2 s. Initially, the background contributions obtained by blank measurements were subtracted from the respective CSA spectra; then, the spectrum of the fast all-trans component was obtained by subtraction of the two spectra obtained for delay times of 2 and 0.5 s in a parallel or perpendicular setting.

Fig. 9 shows the CSA spectra obtained for the fast all-trans component when the draw axis is aligned parallel (a) and perpendicular (b) to B_0 at different temperatures. In the parallel setting, a single peak is observed at 18.2 ppm, and it becomes slightly wider and more intense as the temperature increases. When the draw axis is perpendicular to B_0 , a considerably broad singlet is observed at about 36.9 ppm at room temperature. As the temperature is increased, the peak becomes significantly narrower and more intense.

4. Discussion

It is worthwhile to summarize a few points at the beginning of this section. It was found that several components constitute the fully relaxed ^{13}C NMR spectra of highly drawn PE

amples. These include MCP, all-trans at 33.5 ppm, all-trans at 33.0 ppm, three OCPs, and less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components. The first six components are composed of segments that have the all-trans conformation. If they are regularly packed into three dimensional cells, they would form either the MCP or the OCP. The last two components, the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components, are really non-crystalline. It should be noted that the rubbery amorphous component in this case consists of a portion of chains, which adopt a statistically random conformation and undergo rapid *trans-gauche* exchange in each C–C bond. In contrast, the less mobile non-crystalline component is subjected to relatively restricted slower motion associated with a smaller T_{2C} value, and it contains a significantly higher fraction of *trans* conformation than the rubbery amorphous component [3,16,18,19]. It is important to recognize that similarity cannot be assumed between the interfacial component observed by Raman spectroscopy and the component mentioned above that is separately detected by NMR spectroscopy. It is known that the former contains chains, which adopt the all-trans conformation but lack lateral order. It is, however, important to acknowledge that there exists a critical sequence length that can be detected in a particular band. For example, the 1130 cm^{-1} band, which is associated with CH_2 in the all-trans conformation, may be observed if the sequence length is longer than 18 methylene units [25,26].

The fact that polyethylene contains multiple components has been reported in many studies. It has been shown that T_{1C} of the OCP increases with lamellar thickness. It has been suggested that the OCP with the smallest T_{1C} may either represent segments in crystalline regions that are closer to interfaces, or it should be ascribed to very thin or defective lamellae if they exist. The component with the largest T_{1C} is the core of lamellar crystallites [19,20,27].

Recently, the concept of chain diffusion as a mechanism for spin–lattice relaxation was proposed [28]. Although supporting experiments have been documented [17,29–31], there is a discrepancy between the observed relaxation and that predicted by one-dimensional chain diffusion [19,20]. In addition, using a very large number of samples, it was demonstrated that two OCPs with distinct dynamics exist in polyethylene [6]. It was not clarified if these two OCPs are related to two of the three components with different T_{1C} s that are generally observed in polyethylene [3,16,32–34]. In our study, it was found that the resonance line at 33.0 ppm can be separated into four components. The fourth component, which has not been observed before, was found to have a very small T_{1C} ranging from 0.9 to 1.39 s and a chemical shift of about 33.3 ppm. This peak will be focused upon as it is fairly large and its nature is unclear.

The conformation of the fourth component will be considered first although the all-trans conformation was previously assumed. It is known that an isotropic chemical shift depends on the conformation as well as the packing of chains. Since the chemical shift of this component is higher than that of the OCP and any deviation from the conformation

in this state would lower the chemical shift, this component is understood to have the same all-trans conformation as the OCP but with different packing. As the T_{1C} value of this component is very small, ranging 0.90–1.39 s, it appears to have a very high mobility. This observation is consistent with its narrow CSA spectrum, which will be discussed later.

As already mentioned, this component at 33.3 ppm has been previously observed in ultradrawn PE fiber and is tentatively suggested to be associated with the monoclinic/orthorhombic interface [6]. However, in this study, the mass fraction of this component was estimated to be much higher than that of the MCP. Therefore, the component at 33.3 ppm cannot be attributed to the monoclinic/orthorhombic interface. It is possible that the component at 33.3 ppm can be assigned to chains that have the all-trans conformation but without lateral order, i.e., the highly oriented non-crystalline component having the all-trans conformation. However, for the NMR to recognize the all-trans conformation, the sequence length should preferably be greater than about 10 nm (or about 80 methylene units) because the introduction of about 5% of the gauche conformation would be sufficient to induce an upfield shift of less than approximately 0.25 ppm due to the motional average of the γ -gauche effect [35] that is produced by the rapid migration of the gauche conformations along each sequence.

A similar all-trans component with a small T_{1C} value may be deduced from the spectrum of the non-crystalline component of stretched UHMWPE [1]. The chemical shift of this component is very close to that of the OCP, but it was not determined. Moreover, no comments were provided for the all-trans component. Recently, this component was also observed in isotropic polyethylene [12], gel-spun polyethylene fibers [13,14], and ultradrawn polyethylene fibers [5] at a fraction of about 0.20, 0.30, and 0.05, respectively. However, the chemical shift values in these cases were reported to be the same as the value of the OCP. We cannot explain these observations; however, careful inspection of a particular spectrum in Fig. 10 of Ref. [14] reveals slight asymmetry on the downfield shoulder of the OCP peak. This asymmetry appears to be caused not by the MCP peak but by another peak at a slightly downfield than the OCP. This issue can only be resolved by the lineshape analysis of spectra that were newly developed on the basis of the detailed T_{1C} and T_{2C} analyses in this study.

Additionally, it should be noted that there exists a difference in the meaning of ‘intermediate phase’ employed by Wunderlich’s group [12–14] and our all-trans non-crystalline component. The former was deduced from a fast relaxing orthorhombic crystalline peak that may have had a T_{1C} of the order of 1–20 s. This ‘intermediate phase’ has been suggested to have a structure similar to that of the OCP with the exception that the chains are able to reorient themselves around their axes at high rates. It should also be noted that such a fast relaxing OCP has been observed previously [3,16,19,20,32,35]; however, it was treated as an OCP and not as an ‘intermediate phase.’ Thus, it would be useful to compare it with a recent finding by one of the authors [36]. In that research, as-received

and annealed ethylene ionomers were studied by solid-state ^{13}C NMR. Although not discussed in that work, the OCP in the former ionomers was found to exhibit a chemical shift of approximately 33.4 ppm. After annealing, the peak shifted about 0.3 ppm upfield to the position that is generally observed for the OCP. This may be partially related to the packing, as discussed above.

The fast motion of the all-trans non-crystalline component is confirmed by the significantly narrow CSA spectra, as shown in Figs. 7 and 8. The CSA spectrum of the non-crystalline component in DPE9 is slightly asymmetric and very similar to that observed in the drawn PE [18] with the exception that its half width is about twice as that observed in the present study. There is slight anisotropy in the non-crystalline component. This observation can be easily understood by recognizing that such anisotropy is greatly reduced in this component because *trans-gauche* exchanges are induced along with large-amplitude fluctuation around the torsional potential minima. The non-crystalline region in the present samples is primarily composed of the less mobile non-crystalline component. It should be noted that our non-crystalline CSA lineshape is very different from that reported by Hughes et al. [37] and Liu et al. [38] in which the CSA was very large. The CSA spectrum of the fast all-trans component displays slightly higher anisotropy than that of the non-crystalline component. When the draw ratio is increased to 16, the CSA spectra of both the non-crystalline and fast all-trans components become wider. Following the above reasoning regarding the shape of the CSA spectrum, it can be concluded that both the non-crystalline and fast all-trans components in DPE16 have higher structural distributions and anisotropy. In other words, both non-crystalline and fast all-trans components become more oriented. This is in good agreement with the observation of Pigeon et al. [10] who showed, by Raman spectroscopy, that the orientation of the all-trans component increases with the draw ratio. The fact that the CSA spectrum of this all-trans component is much narrower than that of normal orthorhombic crystalline phase suggests a high degree of motional averaging in this component. However, as mentioned by Hu et al. [17] and demonstrated by our recent CSA simulation [39], the CSA spectrum is not greatly averaged when the chains having the all-trans conformation undergo diffusional rotation around the chain axis even under the fast limit condition. It should be, therefore, assumed that rapid fluctuation with fairly large amplitude may be allowed in the torsional potential minimum in each C–C bond for the fast all-trans component. Consequently, this fast all-trans component should be non-crystalline and may exist as taut tie-molecules.

To clarify the above issue, the orientation and mode of motion of the fast all-trans component at 33.3 ppm will now be considered. In the CSA spectra shown in Fig. 9(a), a singlet is observed at approximately 18.2 ppm for this component in DPE12; the draw axis of this sample was set parallel to the static magnetic field B_0 . This value is very close to the principal value σ_{33} of the chemical shift tensor for orthorhombic crystals of polyethylene [40], indicating that the chain axis of the fast all-trans component may be aligned along the drawing

direction. As the temperature is increased, the peak becomes wider and more intense. An increase in the intensity of the peak can be interpreted as an increase in the amount of the fast all-trans component with increasing temperature. The greater width of the peak suggests a slight deviation in the chain axis of the component away from the draw axis. Such a situation is likely since highly oriented polymers are known to have a negative thermal expansion coefficient in the drawing direction (or *c*-axis). Such contraction as a result of heating would allow greater off-axis motion.

When the draw axis is aligned perpendicular to B_0 , a fairly broad single peak is observed at room temperature at about 36.9 ppm, as shown in Fig. 9(b). The spectrum does not exhibit a doublet at the principal values σ_{11} and σ_{22} of the chemical shift tensor [40]; this suggests that the fast all-trans component undergoes enhanced molecular motion around the chain axis, which in turn is perpendicular to B_0 . As the temperature is increased, the peak becomes narrower and more intense. As in the case of parallel alignment, an increase in the intensity of this peak is also attributed to an increase in the amount of the fast all-trans component. However, the sharper peak that is observed when the temperature increases may be due to faster motion of this component around its chain axis. These results clearly indicate that the fast all-trans component is highly oriented in the drawing direction.

The fact that the amount of the fast all-trans component increases with temperature may require further examination. In this section, we consider the results of the lineshape analysis for the fully relaxed spectrum of sample DPE12 listed in Table 4. As indicated in the 'Results' section, the fraction of the fast all-trans component increases with temperature while that of the all-trans component at 33.5 ppm decreases with increasing temperature and disappears at 80 °C. Therefore, it is likely that the all-trans component at 33.5 ppm would transform into the fast all-trans component at 33.3 ppm as the temperature increases.

In the above discussion, it should be noted that the fast all-trans component at 33.3 ppm is associated with isolated chains that have the all-trans conformation. These chains are not crystalline, and they can be considered as taut chains that traverse the non-crystalline region. Since it has been previously suggested that these all-trans sequences should be longer than 10 nm to be detectable by NMR spectroscopy, these taut chains may be in the interfibrillar region. Further, it is likely that these chains are located in the lateral intercrystallite region since drawn polyethylene is known to have long crystallites with lateral dimensions of approximately 10–13 nm [41]. However, adequate information is not available for the all-trans component at 33.5 ppm. A separate estimation using the CPT1 pulse sequence indicated that this component appears to have a significantly larger $T_{1\rho}$ value than the fast all-trans component, as seen in Table 3. Therefore, it can be proposed that this component may be a cluster or group of chains having the all-trans conformation. The packing of these chains may not be as regular as in the case of the OCP or the MCP. Upon heating, the molecular motion will be greatly enhanced, and contraction in the chain axis and expansion in the transverse

ection may cause dissociation of this cluster, leading to isolated chains. Such dissociation would result in an upfield shift of the resonance line. Consequently, the all-trans component at 33.5 ppm will disappear and the behavior of corresponding chains will be identical to that of the fast all-trans component at 33.3 ppm.

In addition to the above discussion regarding the nature of the fast all-trans component, structural transformation clearly occurs during the drawing. The mass fraction of the less mobile non-crystalline component decreases and that of the OCP increases. As the samples are composed of many components, elucidating the transformation route is presently very difficult. Finally, it should be noted that the lineshape analysis in terms of the seven or eight components developed for the PE samples in this study would be unambiguously available for the spectra obtained under a static magnetic field higher than 9.4 T due to the resulting higher resolution.

Conclusions

The structure and dynamics of several components, particularly those of the oriented non-crystalline component, present in highly drawn polyethylene samples were studied by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. In general, the degree of crystallinity increases with the draw ratio. Each longitudinal relaxation decay curve of the resonance line at 33.0 ppm is found to be composed of four components that have different $T_{1\rho}$ values, while the transverse relaxation decay of the non-crystalline component is composed of two components having different $T_{2\rho}$ s. The drawing appears to mainly affect the $T_{1\rho}$ values in a manner such that these values increase with the draw ratio. The fully relaxed spectra have been resolved into seven or eight components. In addition to the six resonance lines that are generally observed in the isotropic samples as one monoclinic, three orthorhombic, and two non-crystalline components, two additional peaks are found to exist 0.3 and 0.5 ppm downfield from the orthorhombic resonance line. By examining the broad half-width, small $T_{1\rho}$ value, and narrow CSA of the former peak as well as by comparing the mass fractions with the degree of crystallinity determined by X-ray diffractometry, the former peak is assigned to the non-crystalline component with the all-trans conformation that probably exists as taut-tie molecules. It is suggested that the lack of lateral order may allow those chains to undergo rapid random jump or diffusional rotation around the chain axis. Moreover, it can be assumed that each chain may be subjected to rapid fluctuation with fairly large amplitudes around the torsional potential minimum in each C–C bond as deduced from the narrow CSA. Additional experiments also confirmed that these fast all-trans chains are aligned in the draw direction and that rapid motion occurs around their chain axis. The results of the component that appears 0.5 ppm downfield from the orthorhombic resonance line suggest that the component can be considered to be a cluster or a group of chains that have the all-trans conformation. At room temperature, they appear downfield due to packing. As a result of increased motion at higher temperatures, they may dissociate themselves and

behave in the same manner as isolated chains having the all-trans conformation and, namely, as the fast all-trans component.

Acknowledgements

T. Amornsakchai is grateful to the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for the visiting fellowship to the Institute for Chemical Research, Kyoto University. TA is also grateful to the Thailand Research Fund for supporting the research project RSA4580038. N. Chaiyut is a student in the Royal Golden Jubilee Program (PHD/0158/2544, 2L MU/44/H1).

References

- [1] VanderHart DL, Khoury F. *Polymer* 1984;25:1589.
- [2] Horii F, Kitamaru R, Maeda S, Saika A, Terao T. *Polym Bull* 1985;13:179.
- [3] Kitamaru R, Horii F, Murayama K. *Macromolecules* 1986;19:636.
- [4] Smith JB, Manuel AJ, Ward IM. *Polymer* 1975;16:57.
- [5] Hu W-G, Schmidt-Rohr K. *Polymer* 2000;41:2979.
- [6] Hillebrand L, Schmidt A, Bolz A, Hess M, Veeman W, Meier RJ, et al. *Macromolecules* 1998;31:5010.
- [7] Joo YL, Han OH, Lee H-K, Song JK. *Polymer* 2000;41:1355.
- [8] Strobl GR, Hagedorn W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1978;16:1181.
- [9] Wang LH, Porter RS, Stidham HD, Hsu SL. *Macromolecules* 1991;24:5535.
- [10] Pigeon M, Prud'homme RE, Pezolet M. *Macromolecules* 1991;24:5687.
- [11] Naylor CC, Meier RJ, Kip BJ, Williams KPJ, Mason SM, Conroy N, et al. *Macromolecules* 1995;28:2969.
- [12] Cheng J, Fone M, Reddy VN, Schwartz KB, Fisher HP, Wunderlich B. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1994;32:2683.
- [13] Chen W, Fu Y, Wunderlich B, Cheng J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1994;32:2661.
- [14] Fu Y, Chen W, Pyda M, Londono D, Annis B, Boller A, et al. *J Macromol Sci-Phys* 1996;B35(1):37.
- [15] Torchia DA. *J Magn Reson* 1981;44:117.
- [16] Kuwabara K, Kaji H, Horii F, Bassett DC, Olley RH. *Macromolecules* 1997;30:7516.
- [17] Hu et al. (Hu, J. Z.; Wang, W.; Bai, S.; Pugmire, R. J.; Taylor, C.M. V.; Grant, D.M. *Macromolecules* 2000, 33, 3359) reported by using the two-dimensional magic angle turning (MAT) method that the CSA spectra of the crystalline components with different $T_{1\rho}$ values in polyethylene samples crystallized from the melt have almost the same powder pattern in the rigid state even when the $T_{1\rho}$ decay curve could be analyzed in terms of plural components. This fact implies that the non-exponential decay curve could not be interpreted by the existence of different $T_{1\rho}$ components but mainly by the segmental exchange between the crystalline and non-crystalline regions through the so-called chain diffusion. However, possible rapid fluctuation with a small amplitude around the potential minimum in each C–C bond does not contribute to the change in CSA line shape, although such motion greatly reduces the $T_{1\rho}$ value. Moreover, the respective components obtained by the $T_{1\rho}$ decay analysis have their own line widths for their MAS-averaged resonance lines and their $T_{1\rho}$ values evidently differ 4–21 times from each other, as seen in Table 3 in this paper. These facts indicate that the crystalline components with different $T_{1\rho}$ s should be really different in structure and molecular mobility associated with $T_{1\rho}$ although their observed values are partially subjected to the average by the chain diffusion. In addition, these values may be averaged values for differently oriented chains against the static magnetic field, which may have slightly different $T_{1\rho}$ values.
- [18] Nakagawa M, Horii F, Kitamaru R. *Polymer* 1990;31:323.
- [19] Kuwabara K, Kaji H, Tsuji M, Horii F. *Macromolecules* 2000;33:7093.

- [20] Kuwabara K, Kaji H, Horii F. *Macromolecules* 2000;33:4453.
- [21] The stability of the 9.4 T magnet was 0.0196 Hz/h, which corresponds to 1.98×10^{-4} ppm/h. Since it took about 24 h to measure the fully relaxed ^{13}C NMR spectra shown in Fig. 6, a chemical shift drift is estimated to be 0.0047 ppm during the measurements. This order of the drift does not significantly affect the chemical shift values of the respective components that are listed in Tables 3 and 4.
- [22] The isotropic chemical shifts calculated from the first moment [24] of the CSA spectra for the non-crystalline and the fast all-trans components in DPE9 are 30.94 and 33.24 ppm, respectively. The isotropic chemical shift of the latter component is very close to that observed in the corresponding MAS spectrum (33.25 ppm). Since the shape of the non-crystalline peak in the MAS spectrum is not symmetric like a Lorentzian, its top position cannot be simply compared with the 30.94 ppm calculated above.
- [23] The isotropic chemical shifts calculated from the first moment of the CSA spectra for the non-crystalline and the fast all-trans components in DPE16 are 30.67 and 32.01 ppm, respectively. The value estimated for the fast all-trans is slightly different from its chemical shift of 33.25 ppm obtained under MAS. This disagreement may be due to macroscopic anisotropy that will still exist for the sample packed in a MAS rotor after cutting into small pieces in the case of higher-level drawing.
- [24] Herreros B, Metz AW, Harbison GS. *Solid State NMR* 2000;16:141.
- [25] Cho Y, Kobayashi M, Tadokoro H. *Polym Prepr Jpn* 1986;30:1842.
- [26] Tashiro K, Sasaki S, Kobayashi M. *Macromolecules* 1996;29:7460.
- [27] Kuwabara K, Kaji H, Tsuji M, Horii F. *Macromolecules* 2000;33:8520.
- [28] Schmidt-Rohr K, Spiess HW. *Macromolecules* 1991;24:5288.
- [29] Robertson MB, Ward IM, Klein PG, Packer KJ. *Macromolecules* 1997;30:6893.
- [30] Klein PG, Robertson MB, Driver MAN, Ward IM, Packer KJ. *Polym Int* 1998;47:76.
- [31] Driver MAN, Klein PG. *Macromol Symp* 1999;141:263.
- [32] Horii F, Kitamaru R, Maeda S, Saika A, Terao T. *Polym Bull* 1985;13:179.
- [33] Kuwabara K, Horii F. *Macromolecules* 1999;32:5600.
- [34] Bin Y, Ma L, Adachi R, Kurosu H, Matsuo M. *Polymer* 2001;42:8125.
- [35] Tonelli AE. *NMR spectroscopy and polymer microstructure: the conformational connection*. New York: VCH Publishers; 1989.
- [36] Kuwabara K, Horii F. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2002;40:1142.
- [37] Hughes CD, Sethi NK, Baltisberger JH, Grant DM. *Macromolecules* 1989;22:2551.
- [38] Liu S-F, Mao J-D, Schmidt-Rohr K. *J Magn Reson* 2002;155:15.
- [39] Nishimura T, Kaji H, Horii F; to be published.
- [40] VanderHart DL. *Macromolecules* 1979;12:1232.
- [41] Clements J, Jakeways R, Ward IM. *Polymer* 1978;19:639.

Thesis
Entitled

**A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN
HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES**

N. Chaiput

.....
Mr. Nattawut Chaiput
Candidate

T. Amornsakchai

.....
Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai,
Ph.D. (Polymer Physics)
Major-Advisor

K. Suchiva

.....
Asst. Prof. Krisda Suchiva,
Ph.D. (Polymer Science)
Co-Advisor

Fumitaka Horii

.....
Prof. Fumitaka Horii
Ph.D. (Polymer Physical Chemistry)
Co-Advisor

S. Thanawan

.....
Dr. Sombat Thanawan,
Ph.D. (Polymer Materials and
Composites)
Co-Advisor

M.R. Jisnuson Svasti

.....
Prof. Dr. M.R. Jisnuson Svasti,
Ph.D.
Dean
Faculty of Graduate Studies.

K. Sirisinha

.....
Assoc. Prof. Kalyanee Sirisinha,
Ph.D. (Polymer Technology)
Chair
Doctor of Philosophy Programme
In Polymer Science and Technology
Faculty of Science

Thesis
Entitled

**A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN
HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES**

was submitted to the Faculty of Graduate Studies, Mahidol University
For the degree of Doctor of Philosophy (Polymer Science and Technology)
on
November 30, 2005

.....
Mr. Nattawut Chaikut
Candidate

.....
Assoc. Prof. Taweetchai Amornsakchai,
Ph.D. (Polymer Physics)
Chair

.....
Prof. Fumitaka Horii
Ph.D. (Polymer Physical Chemistry)
Member

.....
Asst. Prof. Krisda Suchiva
Ph.D. (Polymer Science)
Member

.....
Assoc. Prof. Ittipol Jangchud
Ph.D. (Polymer Science)
Member

.....
Dr. Sombat Thanawan,
Ph.D. (Polymer Materials and
Composites)
Member

.....
Prof. Dr. M.R. Jisnuson Svasti,
Ph.D.
Dean
Faculty of Graduate Studies
Mahidol University

.....
Prof. Amaret Bhumiratana
Ph.D.
Dean
Faculty of Science
Mahidol University

A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES**NATTAWUT CHAIYUT 4236716 SCPO/D****Ph.D. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)****THESIS ADVISORS: TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D., FUMITAKA HORII, Ph.D., KRISDA SUCHIVA, Ph.D., SOMBAT THANAWAN, Ph.D.****ABSTRACT**

Drawing of polymers, especially those with semicrystalline nature, can improve mechanical properties significantly. However, there is a limit to which the materials can be drawn, depending on various factors. The achievable properties of these drawn materials are still many times lower than those theoretically predicted. Therefore, characterization of the internal structure becomes important in understanding the mechanical behavior of polymers. Recent studies of longitudinal morphology of highly drawn high density polyethylenes suggested that near breaking point a special structure would develop. In this study particular attention is paid to the development of longitudinal morphology in highly drawn high density polyethylenes (HDPE) with various draw ratios. Molecular motion and local mechanical properties of drawn HDPEs were also studied with solid-state ^{13}C NMR and atomic force microscopy (AFM).

HDPE with different molecular weights and selected blends were used. HDPE sheets with three cooling conditions, i.e. quenched, medium cooled and slowly cooled were prepared to obtain different initial morphologies. HDPE samples were drawn at various drawing conditions to various draw ratios and their longitudinal morphologies examined under scanning electron microscope (SEM) after acid etching. Two types of defects containing a large number of parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structures and transverse cracks were observed. The appearance of these defects was found to correlate with molecular weight, thermal treatment and drawing level of the samples. Analysis of the band separation of the 'Pisa' structure showed that there seemed to be a characteristic value of 4-6 μm as previously suggested for all HDPEs studied. However this value depended on drawing temperature. With increasing temperature the value shifts higher. Some blend samples of high and low molecular weight HDPEs were also studied and a similar characteristic was observed. In addition, the behaviour of the blends was found to be in between its respective HDPE.

The molecular motion and structure of highly drawn polyethylene samples with different molecular weights and draw ratios were studied by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. The analysis of the ^{13}C spin-lattice relaxation time ($T_{1\text{C}}$) and the ^{13}C spin-spin relaxation time ($T_{2\text{C}}$) revealed that at least three components with different $T_{1\text{C}}$ and $T_{2\text{C}}$ values, which correspond to the crystalline, crystalline-amorphous interfacial, and rubbery amorphous components, exist for these materials, as in the case of isothermally crystallized samples. However, an additional component exists which has a ^{13}C chemical shift very close to that of the orthorhombic crystalline phase but an extremely small $T_{1\text{C}}$. This component is proposed to have the all-*trans* conformation without lateral order.

Atomic force microscope (AFM) was used to distinguish the difference in fine scale mechanical properties between regions of pocket and band contained in the highly drawn sample. It was found that different mechanical properties such as hardness and interaction force between these two regions can be detected.

Fibers of some neat HDPEs and some blend samples were prepared and investigated in this study. It was found that by adding low molecular weight HDPE into high molecular weight HDPE, fiber with higher maximum draw ratio could be prepared. As a result, fibers with higher tensile modulus and strength were obtained.

**KEY WORDS: POLYETHYLENES/ PISA STRUCTURE/ SEM/ SOLID STATE
 ^{13}C NMR/ AFM****170 P. ISBN 974-04-6741-5**

ศึกษาการเกิดตำหนิทางโครงสร้างที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก (A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES)

ณัฐพร ชัยยุตต์ 4236716 SCPO/D

ปร.ค. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., Fumitaka Horii, Ph.D., กฤษฎา สุชีวะ, Ph.D., สมบัติ ธนะวันต์, Ph.D.

บทคัดย่อ

การดึงพอลิเมอร์โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิดที่มีสมบัติกึ่งผลึก (semicrystalline) สามารถทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นได้อย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามพบว่ายังมีปัจจัยหลายอย่างเป็นตัวควบคุมการดึงและสมบัติดังกล่าว ทั้งยังส่งผลให้ค่าที่ทดสอบได้จริงต่ำกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีมาก การศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของพอลิเมอร์จึงมีความสำคัญเพื่อที่จะทำให้สามารถเข้าใจสมบัติเชิงกลได้มากขึ้น เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาโครงสร้างสัณฐาน (morphology) ในแนวเดียวกับทิศการดึงของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก พบว่ามีโครงสร้างที่ค่อนข้างเฉพาะเกิดขึ้นที่จุดโกล์ซาค โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาการเกิดขึ้นของโครงสร้างสัณฐานดังกล่าวในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก ที่สัดส่วนการดึงยืด (draw ratio) ที่ต่างกัน

HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันจะถูกนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ โดย HDPE จะถูกหลอมและทำให้เย็นตัวลงสามแบบได้แก่เย็นตัวอย่างรวดเร็ว เย็นด้วยวิธีอัตราการเย็นตัวปานกลางและเย็นตัวอย่างช้าๆ ทั้งนี้เพื่อให้ได้โครงสร้างสัณฐานเริ่มต้นที่แตกต่างกัน ชิ้นตัวอย่าง HDPE ที่เตรียมได้ดังกล่าวจะถูกดึงด้วยสภาวะการดึงที่แตกต่างกัน โดยให้สัดส่วนการดึงยืดต่างๆ ส่วนโครงสร้างสัณฐานที่เกิดขึ้นภายหลังจากการดึงจะถูกตรวจสอบด้วย SEM โดยจะมีการตรวจสอบหลังจากที่ชิ้นตัวอย่างถูกกัดด้วยกรดแล้ว ซึ่งจะพบว่าตำหนิที่เกิดขึ้นสองแบบได้แก่ โครงสร้างที่ประกอบด้วยร่อง (pocket) ตามแนวยาวขนานกับทิศการดึงที่อยู่ระหว่างแถบ (band) ที่เรียงตัวในแนวตั้งฉากกับทิศการดึงหรือเรียกว่าโครงสร้างปิซ่า (Pisa) นอกจากนี้ยังพบรอยแตก (crack) ที่วางตัวในแนวตั้งฉากกับทิศการดึงอีกด้วย การเกิดขึ้นของตำหนิดังกล่าวพบว่าจะสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล สภาวะที่ใช้ในการดึง การเตรียมตัวอย่างและสัดส่วนการดึงยืดของชิ้นตัวอย่าง นอกจากนี้การวิเคราะห์ระยะห่างระหว่างแถบ (band separation) ในโครงสร้างปิซ่าพบว่ามีค่าที่ค่อนข้างเฉพาะค่าหนึ่งประมาณ 4-6 μm ซึ่งสอดคล้องกับที่ได้มีการรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ อย่างไรก็ตามค่านี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการดึง พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ ระยะห่างระหว่างแถบจะมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาดำหนิที่เกิดขึ้น ส่วนชิ้นตัวอย่างที่มีการผสม HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไปในน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยพบว่าพฤติกรรมในการเกิดตำหนิจะคล้ายกับที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง HDPE ที่ไม่มีการผสม โดยพฤติกรรมของชิ้นตัวอย่างผสมจะอยู่ระหว่าง HDPE ที่น้ำหนักผสม

การเคลื่อนที่ของโมเลกุลและโครงสร้างใน HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ที่ถูกทำการดึงยืดอย่างมาก ให้มีสัดส่วนการดึงยืดต่างๆ จะนำมาทำการศึกษด้วย solid-state ^{13}C NMR spectroscopy การวิเคราะห์ ^{13}C spin-lattice relaxation time ($T_{1\rho}$) และ ^{13}C spin-spin relaxation time ($T_{2\rho}$) แสดงว่ามีอย่างน้อยสามส่วนประกอบที่พบในชิ้นตัวอย่าง โดยที่มีค่า $T_{1\rho}$ และ $T_{2\rho}$ ต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับส่วนประกอบที่เป็น crystalline crystalline-amorphous interface และ rubbery amorphous ซึ่งคล้ายกับที่พบในชิ้นตัวอย่างที่ถูกทำให้ตกผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ นอกจากนี้ยังพบส่วนประกอบอื่นๆ เพิ่มเติมที่มีค่า chemical shift ใกล้เคียงกับ orthorhombic crystalline phase แต่มีค่า $T_{1\rho}$ ที่น้อยกว่ามาก โดยส่วนประกอบที่พบนี้คาดว่าจะมีลักษณะของ conformation เป็นแบบ all-trans และในที่นี้จะเรียกว่าเป็น fast all-trans

AFM ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษานี้ เพื่อที่จะบ่งบอกถึงความแตกต่างของสมบัติเชิงกลในระดับเล็กมากๆ ในบริเวณที่เป็นร่องและแถบที่ปรากฏอยู่ในชิ้นตัวอย่างที่ถูกดึงอย่างมากได้ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าความแตกต่างกันของความแข็ง (hardness) และแรงยึดติด (interaction force) ระหว่างสองบริเวณนี้มีค่าที่ต่างกันและสามารถที่จะตรวจสอบพบได้ใน AFM

การดึงเส้นใยของตัวอย่าง HDPE ที่ไม่ได้ผสมและ HDPE ที่มีการผสมระหว่างน้ำหนักโมเลกุลสูงและต่ำ ได้ทำการศึกษานในงานวิจัยนี้พบว่า HDPE ที่ไม่มีการผสมที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะสามารถที่จะถูกดึงยืดได้มากกว่า HDPE ที่ไม่มีการผสมที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า นอกจากนี้การดึงเส้นใยของชิ้นตัวอย่างผสมจะมีพฤติกรรมที่อยู่ระหว่าง HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสูงที่ใช้ในการเตรียมเป็นชิ้นตัวอย่างดังกล่าว Tensile modulus และ strength พบว่ามีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนการดึงยืดของเส้นใยและปริมาณของ HDPE น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

**On the Development and Some Characteristics of
Internal Defect Formed in Highly Drawn Polyethylenes**

Nattawut Chaiyut
and
Taweechai Amornsakchai*

Department of Chemistry
Faculty of Science, Mahidol University
Rama 6 Road, Phyathai
Bangkok 10400, THAILAND

* Corresponding author

Tel.: +66-2-441-9816 ext 1161

Fax.: +66-2-441-9322

E-mail address: sctam@mahidol.ac.th

Abstract

Development of longitudinal morphology in highly drawn high density polyethylenes (HDPE) has been studied. HDPE with different molecular weights were used. HDPEs quenched from the melt were drawn at 75°C to various draw ratios and their longitudinal morphologies examined under scanning electron microscope (SEM) after etching. As reported previously, defect with parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structure was found. Attention was paid to the development of this type of defect. Analysis of the band separation of the 'Pisa' structure showed that the band distance started off with a rather typical value of 4-6 μm as previously suggested for all HDPEs studied. As drawing proceeded, the distribution curve of the band separation may change depending on molecular weight of the HDPE. For low molecular weight sample, the distribution pattern remained relatively unchanged with draw ratio. For high molecular weight sample, the distribution changed in a way that fraction with large band separation increased. These findings confirmed the previously reported results. Thermal treatment was found to have little effect on the distribution of band separation. Increasing drawing temperature was found to result in larger band separation. Difference in drawing mechanism between different molecular weight was proposed.

Keywords: drawn polyethylene; longitudinal morphology

1. Introduction

Drawing is known to improve mechanical properties of various polymeric materials. Provided that drawing is effective, higher draw ratio would result in materials with higher mechanical properties. In most cases, drawing is limited to a certain value depending on molecular weight, drawing condition and more importantly the type of polymers. Certain groups of polymers are capable of being drawn to very large draw ratios due to the presence of α -relaxation processes such as polyethylene, polypropylene (PP), polyoxymethylene (POM). Drawing of this group of polymers could, however, be limited by entanglement [1, 2, 3] and the formation of internal defects [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Recently longitudinal morphology containing a large number of parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structure was found in polyethylenes drawn close to their breaking points [10]. Morphology resembling this was also found in drawn products of other polymers such as PP [9] and POM [8]. It is this type of longitudinal morphology that is the main focus of the present paper. Development of the 'Pisa' structure during drawing was followed and distance between bands measured. The distribution of this distance in samples with different molecular weight, thermal treatment and drawing conditions was discussed in relation to drawing mechanism.

2. Experimental

The materials used were commercially available HDPEs grade Thai-Zex 1600J, 2208J and 6200B obtained from a local manufacturer, Bangkok Polyethylene, Thailand. The melt flow indices of these materials were 12, 4 and 0.3 g/10 min (2.16 kg, 190°C), respectively. The molecular weight characteristic of these materials was

the same as that used in previous study [11]. Sheets were prepared by compression molding from polymer pellets at a temperature of 160°C and then crystallized by quenching in cold water. Additional thermal treatments were also carried out by either leaving the melt to solidify in hot water (60°C) or leaving the melt to cool slowly at a rate of approximately 1 °C/min in a platen heater. These samples would be called medium cooled and slowly cooled, respectively. Dumbbell specimens (gauge length = 20 mm and width = 5 mm) were cut from the sheets. The specimens were drawn with 2-stage drawing. The specimens were firstly drawn to low draw ratio at 75±1°C at cross head speed of 100 mm/min using an Instron tensile testing machine and then further drawn at different conditions; 75°C, 100 mm/min, 75°C, 10 mm/min, and 100°C, 100mm/min, respectively. The draw ratio was calculated from the separation of ink marks printed on the original surface. To prepare the specimen for SEM, the drawn samples were embedded in Kraton[®] block copolymer (Shell). The longitudinal surface was removed with a glass knife in a microtome. The exposed surface was etched with permanganic reagent [12] for 2 h at room temperature, with 1% solution of potassium permanganate in a 10:4:1 (by volume) mixture, respectively, of concentrated sulfuric acid, 85% orthophosphoric acid and water [13]. Surface morphology of etched specimen was observed with Hitachi-S2500 scanning electron microscope operating at 15 kV. The image was analyzed with the aid of UTHSCSA *Image tool* Program [14].

3. Results

Results from previous study [11] showed that molecular weight had strong effect on the formation of 'Pisa' structure through entanglement density. Samples investigated were 6200B, 2208J and 1600J in the order of decreasing molecular

weight. Figure 1 shows SEM micrographs of longitudinal morphology of drawn quenched 6200B with draw ratios of 13x, 14x and 16x. At low draw ratio of 13x, it can be seen that the 'Pisa' structure starts to develop. Transverse cracks can also be seen at this draw ratio. At this early stage of formation the bands are not quite clear, etched pockets are quite short and transverse cracks are small in quantity. When specimens were drawn to higher draw ratios of 14x and 16x, respectively, bands become more distinct, etched pockets longer and transverse cracks also tend to increase in number. This general trend is also displayed in drawn quenched 2208J and 1600J. The draw ratio at which 'Pisa' structure can be observed is shifted to higher value for lower molecular weights. It was 17x for quenched 2208J and 24.5x for 1600J. SEM micrographs of longitudinal morphology of drawn quenched 2208J with draw ratios of 17x, 21x, and 24.5x are shown in Figures 2 (a) – (c) and of drawn quenched 1600J with draw ratios of 24.5x, 26.3x and 28.5x are also shown in Figures 2 (d) – (f). The number of transverse cracks seen in 1600J is much less than that seen in 2208J and 6200B.

Attention will now be paid to the characteristic of the 'Pisa' structure by determining the separation between the entire bands. Since the 'Pisa' structure is a result of etching away less resistance material in density deficient region, it would be appropriate not to use the size of etched pocket but the distance between the bands center. The distributions of band separation are shown in Figure 3 for drawn quenched 6200B with draw ratios of 13x, 14x and 16x. At draw ratio of 13x, the distribution centers around 4-6 μm . With increasing draw ratio, the peak of distribution remains roughly at around 4-6 μm but decreases in frequency while distribution at large band separation increases.

Band separation distribution curves for drawn quenched 2208J are shown in Figures 4 (a) – (c). At low draw ratio, the distribution curve is seen to take the same shape as that of 6200B and the separation center is also at around 4-6 μm . With increasing draw ratio, the pattern of distribution changes in a similar manner as that seen in 6200B, i.e. the center of the distribution curve still remains at around 4-6 μm but appears to decrease in frequency whereas distribution at large band separation appears to increase. However, the drop in frequency at 4-6 μm and an increase at large band separation were not as large as that seen in 6200B.

For drawn quenched 1600J, band separation distribution curves are shown in Figures 4 (d) – (f). Again at low draw ratio, the distribution curve is seen to take the same shape as that of quenched 6200B and 2208J. The separation center is also at around 4-6 μm . However, the distribution curve for 1600J remains sharp and does not appear to change with increasing draw ratio as seen in 6200B and 2208J.

Effect of thermal treatment on the development of ‘Pisa’ structure was studied in the highest molecular weight grade, 6200B. This was because the others could only be drawn when quenched from the melt. Two additional thermal treatments, i.e. medium cooled 6200B and slowly cooled 6200B were investigated. It was found that, these samples also displayed similar trend in ‘Pisa’ structure formation as observed in quenched 6200B. Maximum draw ratios were found to shift to higher values with decreasing cooling rate. They were 16x, 18.5x and 21x for quenched, medium and slowly cooled 6200B, respectively. Band separation distribution curves for these samples are shown in Figure 5. The distribution curves for medium cooled 6200B with draw ratios of 15x, 17.5x and 18.5x are shown in Figures 5 (a) – (c), respectively and that of slowly cooled 6200B with draw ratios of 16x, 19x and 21x in Figures 5 (d) – (f), respectively. Again, it can be seen that for both cases the changes in distribution

curve with draw ratio are very similar to that seen in quenched 6200B (cf Figure 3). At low draw ratio, the band separation peaks at about 4-6 μm and with increasing draw ratio the peak of distribution remains roughly at around 4-6 μm but decreases in frequency while distribution at large band separation increases.

Effect of drawing speed on the development of longitudinal morphology was studied in 6200B and the results are shown in Figure 6. Drawing at a lower speed of 10 mm/min in the second drawing stage was found to shift the draw ratio at which the 'Pisa' structure forms to slightly higher value. The maximum draw ratio shifted from 16x to 20x. Figure 6 displays the SEM micrographs for samples with draw ratios of 14x, 17x, and 20x. In general, the pattern seen with drawing speed of 100 mm/min was repeated here. At low draw ratio of 14, it started with rather faint, but observable, morphology of bands, short etched pockets and small amount of transverse cracks. When specimens were drawn to higher draw ratios of 17 and 20 the bands became more distinct, etched pockets became longer and the number of cracks increased.

Figure 7 displays the distribution curves of band separations for the above samples. Again, the distribution curves look very similar to samples drawn at 75°C, 100 mm/min (cf Figure 3) and their maximum stand at around 4-6 μm . No other significant difference can be seen.

When the drawing temperature was increased to 100°C, it was found that the draw ratio at which the 'Pisa' structure could be observed shifted to higher values of 16x compared to 9x at drawing temperature of 75°C. Figure 8 shows SEM micrographs of longitudinal morphology of 6200B drawn at 100°C, 100 mm/min to draw ratios of 16x, 17x, 19.5x and 21x, respectively. The longitudinal morphology of the specimens still contains the same features as seen in previous conditions. The

largest difference between the samples drawn at 75°C and 100°C is that the number of perpendicular cracks decreased significantly when draw temperature was increased.

Figure 9 displays band separation distribution curves of specimen drawn at 100°C, 100 mm/min to various draw ratios. At this drawing temperature, the distribution curves still displayed the same shape as those drawn at 75°C, but the peak center shifted to around 7-8 μm and the amount of the longer band separation is also increased with increasing draw ratio and the band center was at about 15 μm . This is in good agreement with previous study [11]. However, at draw ratio of 21x, peak center appeared to shift back to a lower value of around 7-8 μm .

4. Discussion

Recently it has been shown that the 'Pisa' structure can be easily produced in sample which was quenched from the melt [11]. This is known to produce sample with high entanglement density. Therefore, samples used in the present study are those quenched from the melt in order to trap the molecular entanglement. In the same work it appears that the 'Pisa' structure has band separation centers at about 4-6 μm when samples were drawn close to their respective breaking points. The differences in band separation distribution between samples were in the region of long separation. High molecular weight material displays larger fraction at long band separations. It has been proposed that those band started up in the same manner and change later on in high molecular weight polymers. We will now consider if the above statement still hold in the light of the present investigation.

Let begin our discussion on the fact that 'Pisa' structure forms at lower draw ratio for sample with higher molecular weight. It is known that high molecular weight polymer does not draw to very high draw ratio. This is due largely to high

entanglement density in the materials. The success in lowering the entanglement density to obtain ultradrawn materials is seen in the case of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) [15]. Upon drawing structural transformation occurs. This includes fragmentation of lamellae, sliding of chains passing each others, chain pullout, etc [16, 17]. The latter is possible due to the present of α -relaxation in the polymer. However, the present of entanglement would hamper the sliding process. As chains become longer, the number of entanglement a chain traverse would increase and chains become taut at relatively low draw ratio. It is suggested that 'Pisa' structure would form when this point is reached. Therefore 'Pisa' structure in high molecular weight sample would form at lower draw ratio. This has also been suggested to form at the onset of necking in the drawn materials [9]. It is worth mentioning that there is also another type of defect which is very similar in appearance to 'Pisa' before etching. These is termed 'kink bands' [18]. It was proposed that the kink bands were resulted from the rupture of the fibrils which generates compression waves that propagate along the drawing direction in the same manner as that occurs in tensile recoil test which has been used to determine compressive strength of highly oriented fibers [19] . Such compression waves would cause compressive failure in the samples and revealed themselves as kink bands. However, our experience on compressive strength of highly drawn polyethylene fiber [20, 21] showed that compressive strength of polyethylene fiber was higher than stress involved in the drawing at high temperature. In addition, fibers which had been deliberately put under compressive failure by tensile recoil test did not show such high frequency of kink band. Therefore it is believed that the 'Pisa' structure does not forms by this fibril failure mechanism.

The 'Pisa' structure first manifest itself as rather faint and thick bands. Etched pockets are rather shallow presumably due to small difference in density of the entire bands and the density deficient region. As drawing proceeds, the bands became sharper and etched pocket longer. This is because larger difference in density of those regions is introduced. In addition, the bands may be drawn (through neck propagation) on both side and resulted in shaper bands. Merging of short etched pockets to become longer pockets may occur when some weak points on the band was broken.

From the results shown above, it is seen that when the 'Pisa' structure starts off the distance between the centers of the entire band is indeed about 4-6 μm for all samples despite the differences in molecular weight, draw ratio and thermal treatment. We are not able to provide any reason at present as to why such as typical value exists or what that value relates to. Although this type of structure has been suggested to have overlaid the true morphology [22], it can still serve as markers. Further drawing of the samples containing 'Pisa' structure only affects the band separation distribution of the high molecular weight 6200B and 2208J. This observation would reinforces previous suggestions that drawing in low molecular weight 1600J was dominated by sliding of the structural element and the band separations, once formed, remains unchanged despite an increase in draw ratio from 25x to 28.5x. For high molecular weight 6200B, sliding becomes difficult due to high lateral cohesion between structural elements [23]. Such lateral cohesion is believed to result from high bonding strength [24] which in turn a result of high number of inter-microfibrillar tie molecules [25] which hold the structural elements together. As a consequence, drawing out in high molecular weight would be much more effective. Wider distribution of band separation toward larger value is then observed. For intermediate

molecular weight sample, 2208J, the behavior was found to be in between that of 1600J and 6200B.

With increasing drawing temperature and decreasing drawing speed, both 'Pisa' structure and transverse cracks are still observed but at higher draw ratios. Such changes would provide the polymer chains with more energy and enough time to move. Disentanglement would therefore become easier and thus prolong the formation of defects to higher draw ratios. The number of transverse cracks in specimens drawing at low speed is not decreased so much. Their number may be roughly estimated to be similar to that seen in specimens drawn at higher speed. The number of transverse cracks, however, significantly decreased when the drawing temperature was increased. It may be said that increasing the drawing temperature is more effective in reducing the number of transverse cracks than lowering the drawing speed. This can be understandable. Generally for the behavior of materials to change, strain rate needed to be changed by several decades while a few degrees changes in temperature is enough to cause a change [26].

Increasing drawing temperature from 75°C to 100°C also shifted band separation center from 4-5 μm to 7-8 μm and to about 15 μm depending on draw ratio. This would suggest that temperature is the most important parameter which controls band separation center. Considering the resemblance of the 'Pisa' structure and that of porous PE hollow fiber membrane, it is very interesting to speculate that this observed fact may be useful in the manufacture of such membrane where it is desirable to control the pore size of the membrane and also to have larger pore size [27].

The fact that band separation center of samples drawn at 100°C increased to about 15 μm and then decreased to around 7-8 μm again might suggest that there is a

repeated occurrence of 'Pisa' structure. If it is assumed that the previously proposed mechanism for 'Pisa' structure formation [9] is valid, then the repeated occurrence of the 'Pisa' structure may be related to multiple necking process taking place at higher draw ratio.

5. Conclusions

Longitudinal morphology of highly drawn polyethylene has been studied. Particular emphasis has been placed on the development of a defect with parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structure. It was found that the longitudinal morphology of highly drawn polyethylene at low draw ratio is of rather featureless with some longitudinal striations. At certain draw ratios, depending on molecular weight, thermal treatment and drawing conditions, the 'Pisa' structure starts to develop. Fainted short etched pockets can be seen and the bands become more distinct, etched pockets become longer with increasing draw ratio. The band separation distributions for all samples studied are very similar centering at about 4-6 μm when the 'Pisa' structure starts to form. With increasing draw ratio, the band separation distribution for low molecular weight sample remains relatively unchanged while that of high molecular weight increases in the region of large band separation. Thermal treatment and drawing speed were found to have small effect on this distribution while drawing temperature can alter the distribution. Band separation was found to increase with increasing drawing temperature.

Acknowledgements

T. Amornsakchai is grateful to The Thailand Research Fund for research grant RSA4580038. N. Chaiyut is a student in The Royal Golden Jubilee Program (PHD/0158/2544, 2.L.MU/44/H1).

References

- [1] Capaccio G, Ward IM. Nature Phys Sci 1973; 243: 143.
- [2] Capaccio G, Ward IM. Polymer 1975; 16: 239.
- [3] Smith P, Lemstra PJ, Booy HC. J Polym Sci Polym Phys Edn 1981; 19: 877.
- [4] Smith JB, Davies GR, Capaccio G, Ward IM. J Polym Sci Polym Phys Edn 1975; 13: 2331.
- [5] Jarecki L, Meier DJ. Polymer 1979; 20: 1078.
- [6] Jarecki L, Meier DJ. J Polym Sci Polym Phys Edn 1979; 17: 1611.
- [7] Wu W, Black WB. Polym Eng Sci 1979; 19: 1163.
- [8] Komatsu, T. J Mater Sci 1993; 28: 3035.
- [9] Abo El Maaty MI, Bassett DC, Olley RH, Dobb MG, Tomka JG, Wang IC. Polymer 1996; 37: 213.
- [10] Amornsakchai T, Olley RH, Bassett DC, Al-Hussein MOM, Unwin AP, Ward IM. Polymer 2000; 41: 8291.
- [11] Amornsakchai T, Songtipya P. Polymer 2002; 43: 4231.
- [12] Olley RH, Bassett DC. Polymer 1982; 23: 1707.
- [13] Shanin MM, Olley RH, Blissett MJ. J Polym Sci, Polym Phys Ed 1999; 37: 2279.

- [14] UTHSCSA ImageTool program developed at the University of Texas Health Science Center at San Antonio, Texas and available from the Internet by anonymous FTP from maxrad6.uthscsa.edu.
- [15] Smith P, Lemstra PJ. J Mater Sci 1980; 15: 505.
- [16] Bowden, PB, Young, RJ. J Mater Sci 1974; 9: 2034.
- [17] Hu WG, Schmidt-Rohr K. Acta Polym 1999; 50: 271.
- [18] Myasnikova LP, Marikhin VA, Ivan'kova EM, Yakushev PN. J Macromol Sci Phys 2001; B40: 473.
- [19] Allen, tensile recoil test.
- [20] Amornsakchai T, Wangsoub S, Bualek-Limcharoen S. J Mater Sci Lett 2000; 19: 1391.
- [21] Amornsakchai T, Wangsoub S, Bualek-Limcharoen S. J Appl Polym Sci 2001; 79: 2494.
- [22] Amornsakchai T, Bassett DC, Olley RH, Unwin AP, Ward IM. Polymer 2001; 42: 4117.
- [23] Amornsakchai T, Cansfield DLM, Jawad SA, Pollard G, Ward IM. J Mater Sci 1993; 28: 1689.
- [24] Prevorsek DC, Harget PJ, Sharma RK, Reimschuessel AC. Macromol Sci Phys 1973; B8: 129.
- [25] Smook J, Harmersma W, Pennings AJ. J Mater Sci 1984; 19: 1359.
- [26] Ferry JD. Viscoelastic properties of polymers 2nd edn, New York, Wiley, 1980; 16.
- [27] Kamo J, Hirai T, Takahashi H, Kondo K. in US patent 5,294,338, Mitsubishi Rayon Co., Ltd.: 1992.

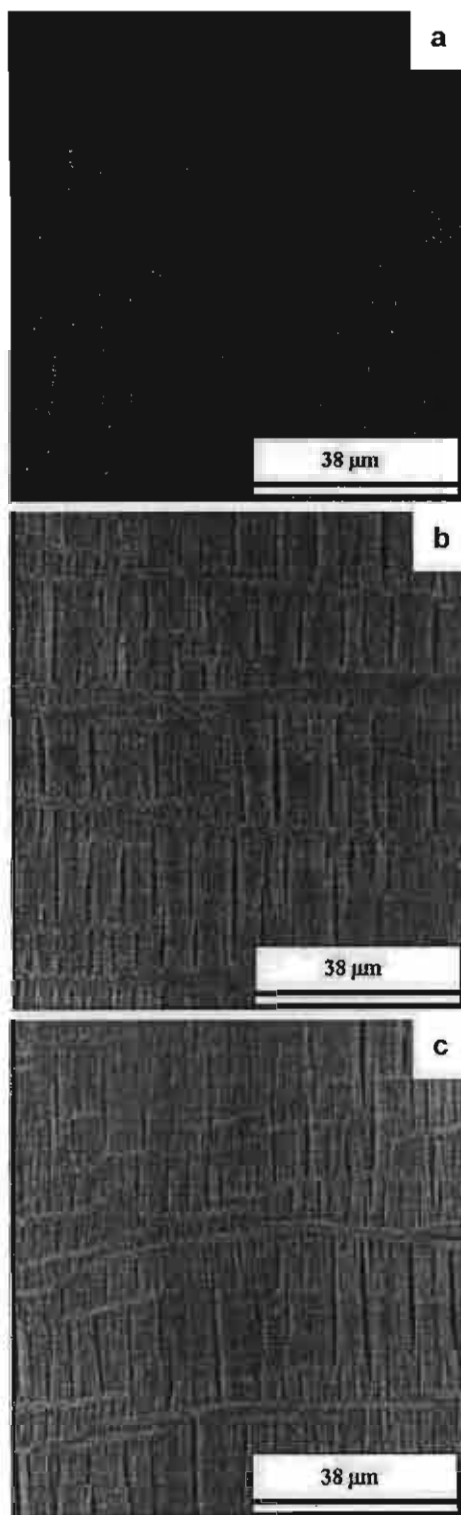


Figure 1

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

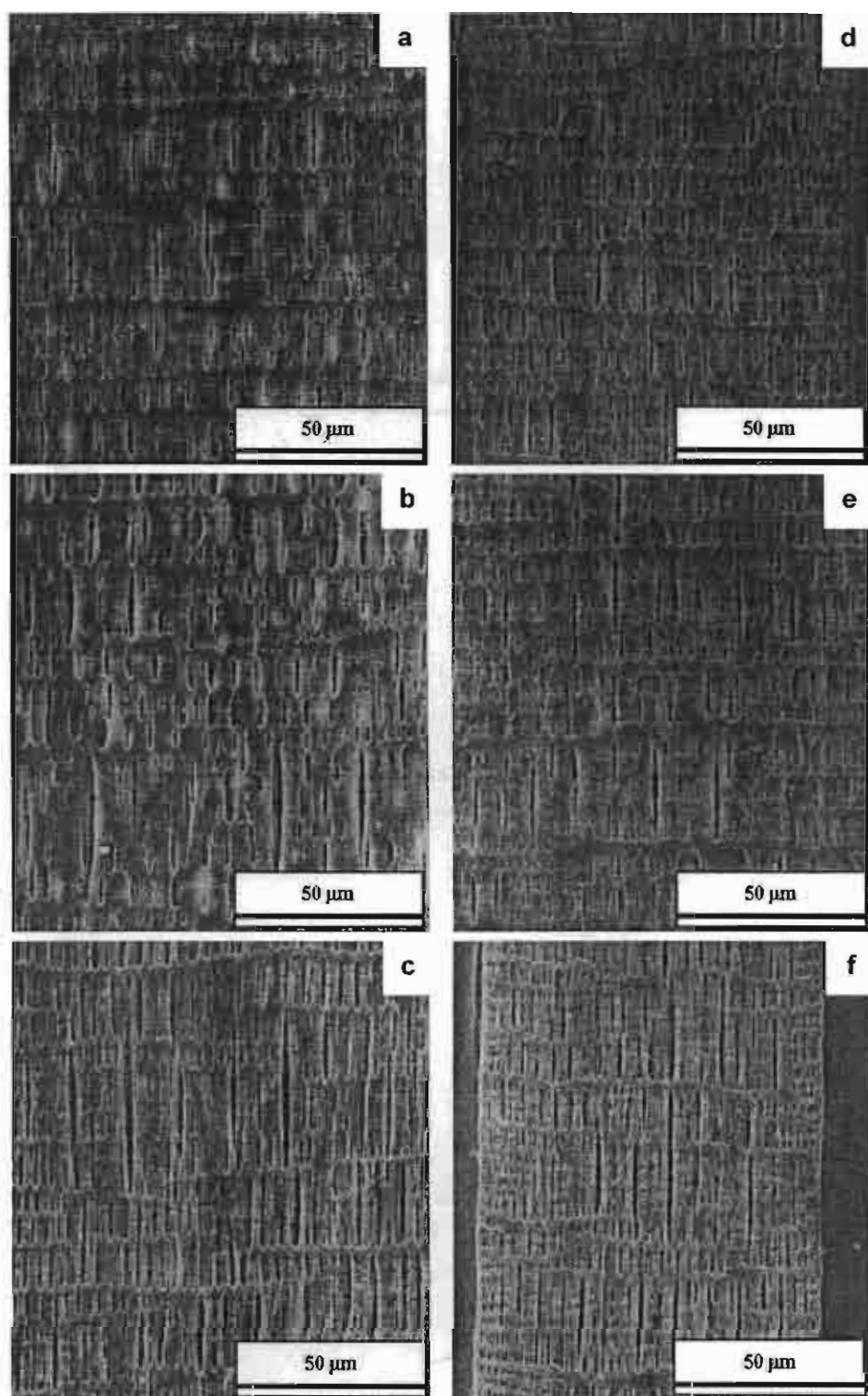


Figure 2

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

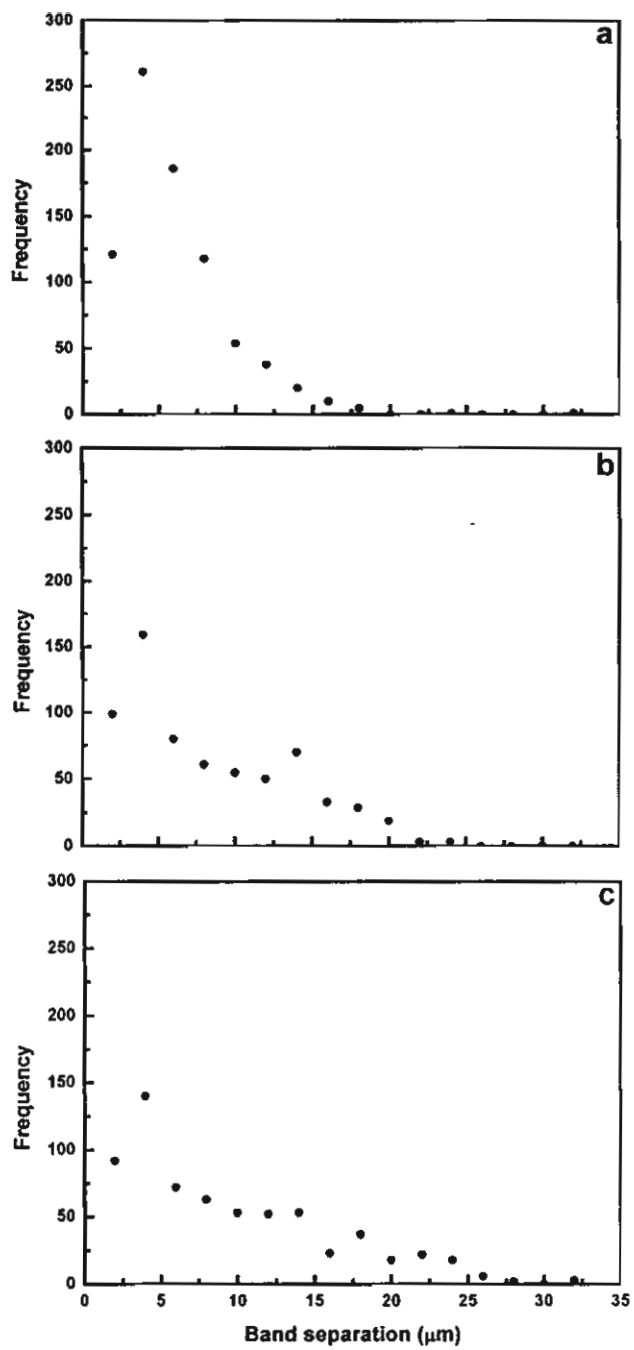


Figure 3

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

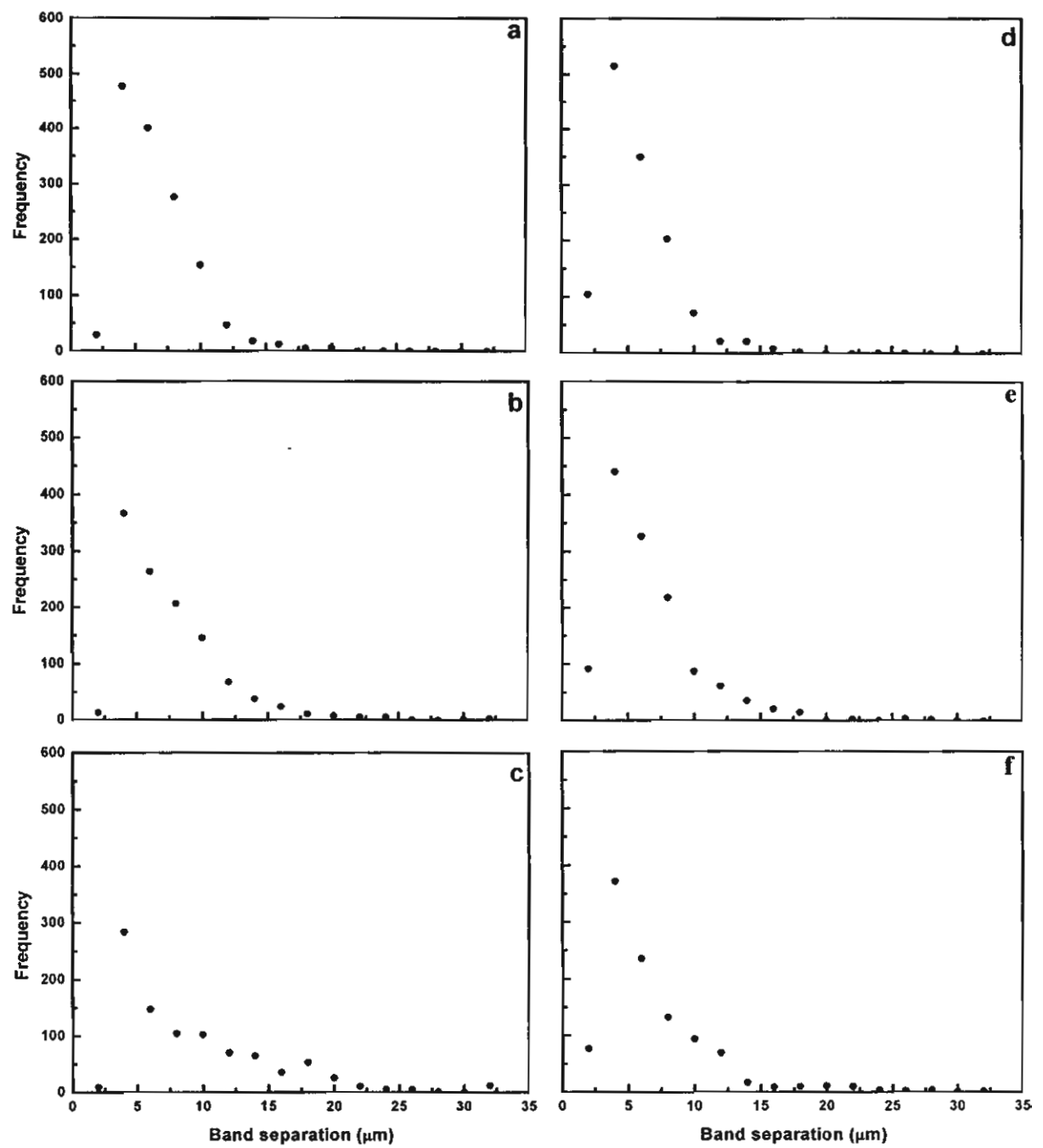


Figure 4

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

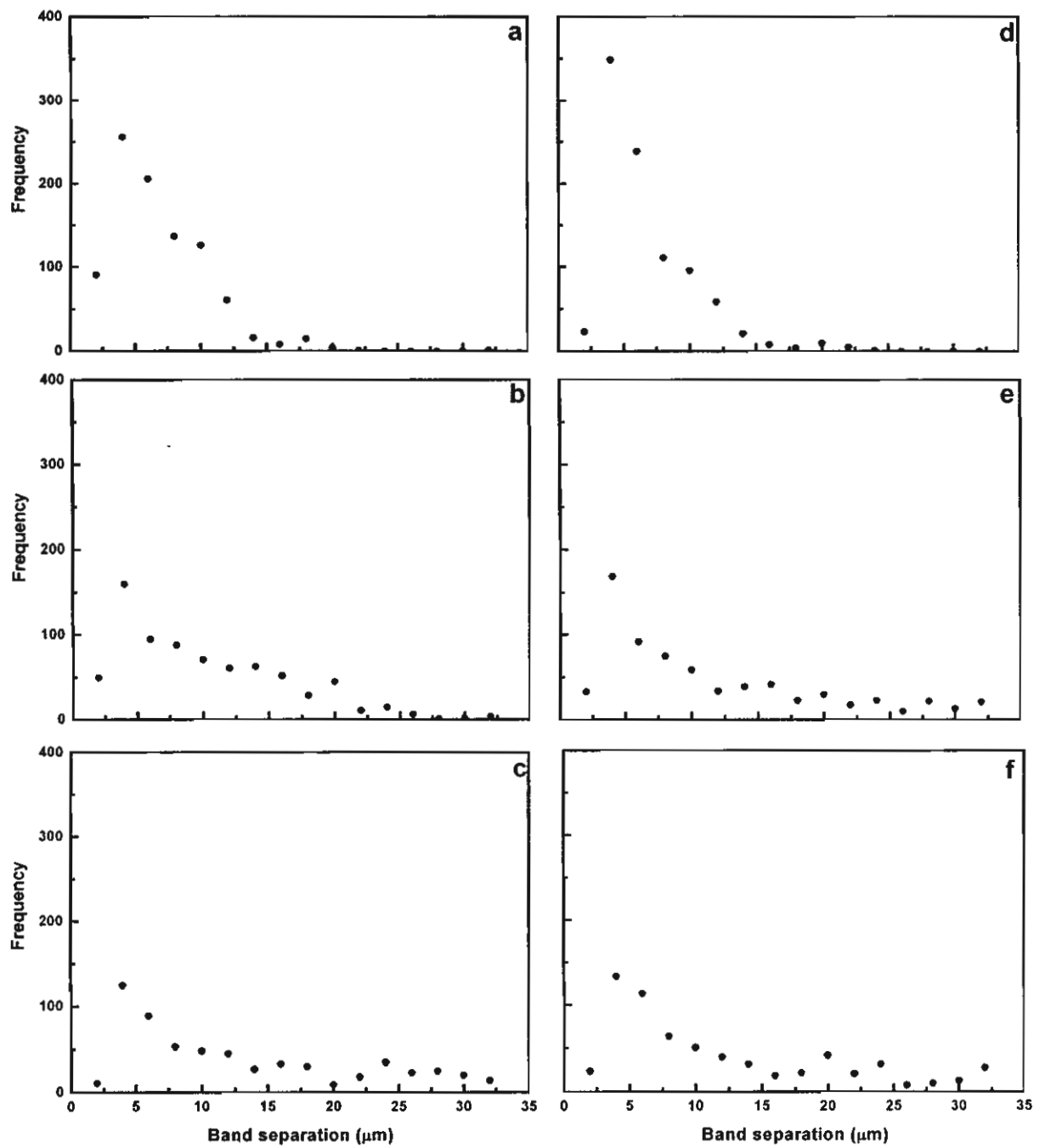


Figure 5

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

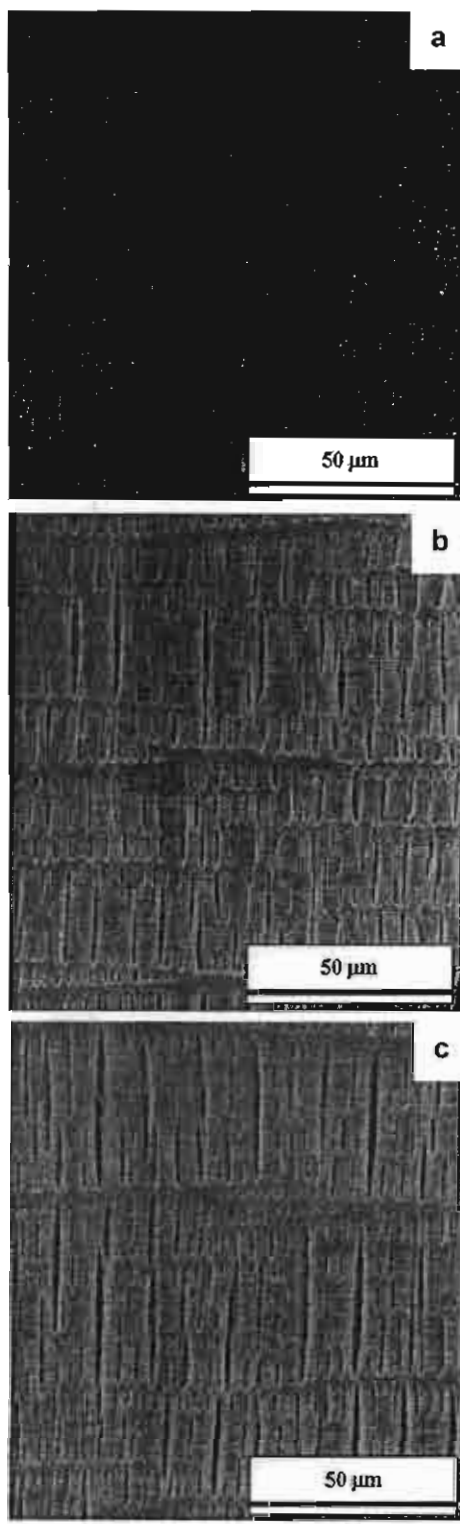


Figure 6

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

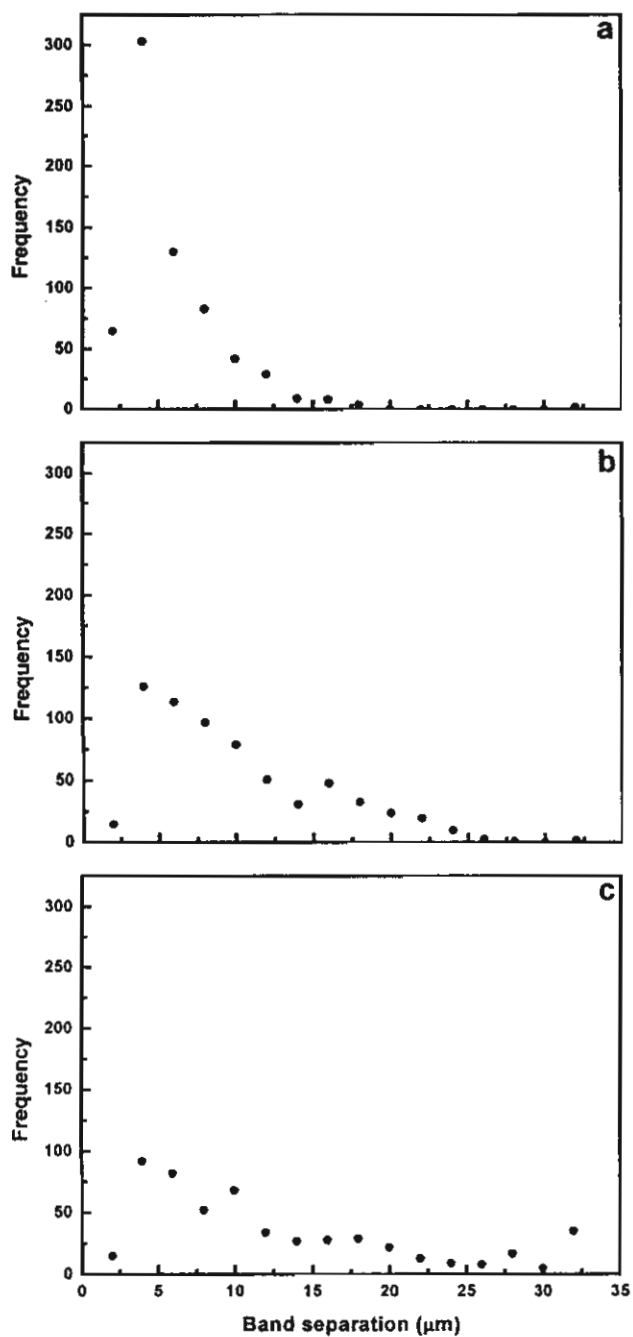


Figure 7

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

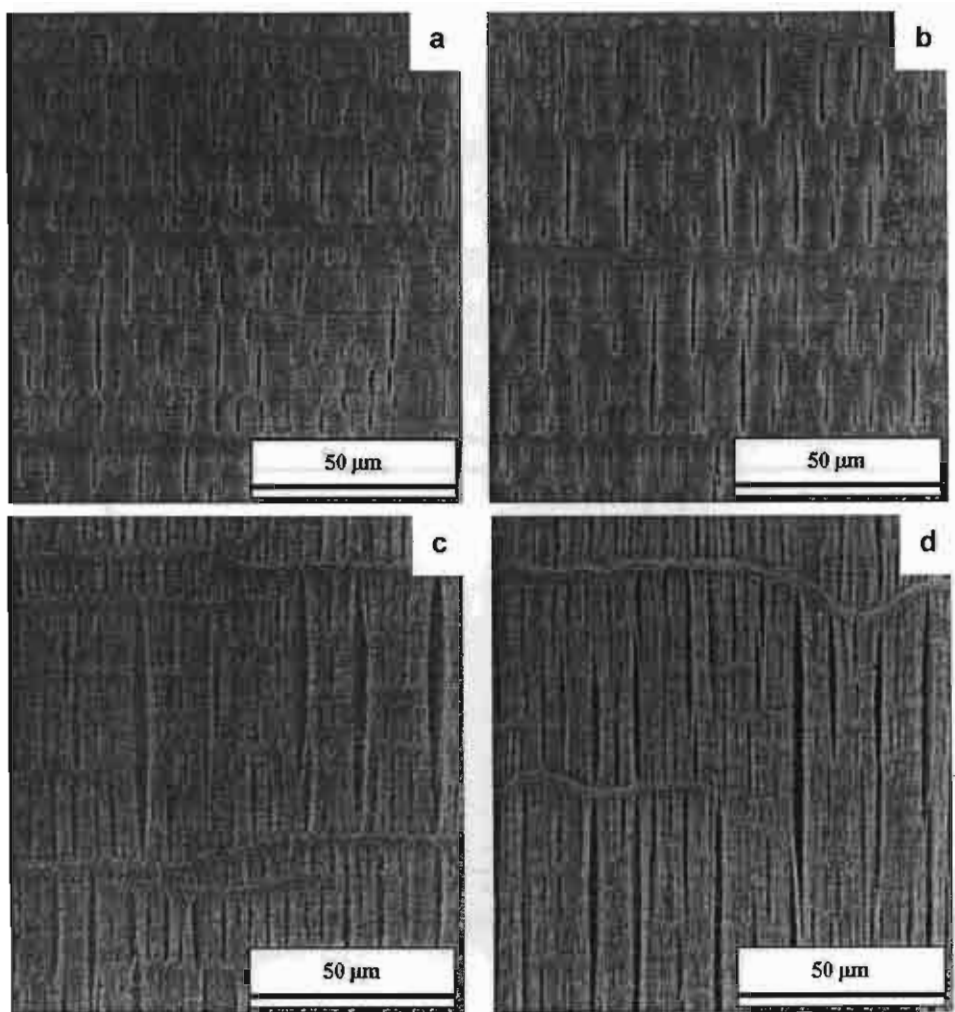


Figure 8

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

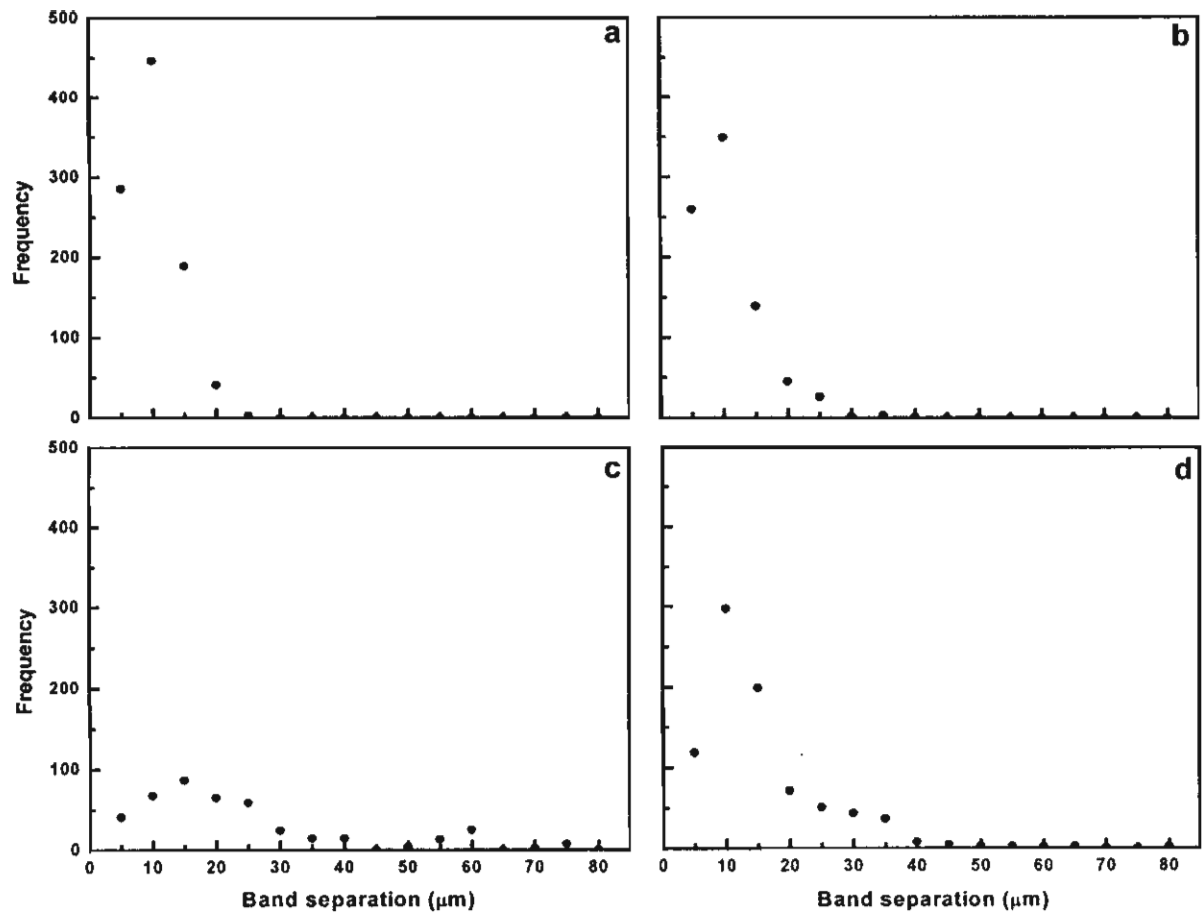


Figure 9

On the Development and Some Characteristics of ...

Chaiyut N. and Amornsakchai T.

**High Strength Polyethylene Fibers
from High Density Polyethylene/Organoclay Composites**

Siripan Chantrasakul
and
Taweechai Amornsakchai*

Department of Chemistry
Faculty of Science, Mahidol University
Rama 6 Road, Phyathai
Bangkok 10400, THAILAND

* Corresponding author

Tel.: +66-2-441-9816 ext 1161

Fax.: +66-2-441-9322

E-mail address: sctam@mahidol.ac.th

Abstract

High strength fibers were prepared from high density polyethylene (HDPE)/organically modified montmorillonite (OMMT) composites. OMMT was found to increase drawability of HDPE significantly. As a result of an increased drawability, fibers with much higher mechanical properties were obtained. The highest modulus and tensile strength obtained in the present study were 38 GPa and 1.7 GPa, respectively. Study of internal morphology suggests that the role of OMMT is to suppress a defect formation and allows the fiber to be drawn to higher draw ratio.

Keywords: polyethylene fiber; high strength; defect

1. Introduction

Producing high modulus and high strength fibers from flexible polymers have been one of the challenges in polymer science and technology for a very long time. The polymer in focus is polyethylene due to its availability and very high theoretical modulus and strength. Strong polyethylene fibers have been produced by various drawing methods. These include solid state hot drawing [1, 2], solid state extrusion [3, 4], free growth [5], surface growth [6] and gel-spinning [7]. It has been shown that the mechanical properties depend on draw ratio achieved. Melt spinning is an attractive method although the modulus and strength of melt-spun and hot drawn fibers obtained are still much lower than that of gel-spun fiber. This is due primarily to the much lower molecular weight of the polymer employed in melt spinning [8, 9]. Others include the lower level of chain extension and also the formation of various types of defect within the fiber [10-16]. In recent years, polymer/organoclay composite has received a great deal of attention. A small amount of organoclay can significantly improve mechanical properties of the base polymer. This is presumably due to the very large aspect ratio of clay particles and the very high Young's modulus in the layer direction of clay particles, which has been estimated to be about 50 to 400 times higher than that of a typical polymer [17-21]. Most of researches on polymer/organoclay nanocomposite are on molded specimens. There is a very few reports on melt-spun fibers from nanocomposites [22-29]. The level of improvement in mechanical properties of these nanocomposite fibers varies depending on polymer and organoclay systems. The highest values achieved, however, are still quite low. In this communication, we report preliminary results of a novel approach to produce high strength fiber from polyethylene/clay composites by using solid state hot drawing. The level of mechanical properties achieved is much higher than that obtained from other nanocomposite fibers reported so far.

2. Experimental

2.1 Materials

HDPE with an MFI of 5.0 g/10 min grade 5000S produced by Bangkok Polyethylene, Thailand was used. Organoclay based on montmorillonite (OMMT), which is commercially available under the trade name 'Claytone' produced by Southern Clay Products, USA, was used.

2.2 Preparation of HDPE/OMMT composites

The composites were prepared by melt-blending with a laboratory two-roll mill at 150-155°C. OMMT was found to dispersed homogeneously in the HDPE matrix.

2.3 X-ray characterisation

Measurements of the interlayer spacing of the clay in the composites were carried out. The results (not shown) indicated that our HDPE/OMMT composites were of conventional type. Evidence for dispersed OMMT particles can also be seen from electron microscopy. No attempt was made to improve the degree of OMMT exfoliation at the moment since the composites already showed better drawability than the neat HDPE.

2.4 Spinning of HDPE/OMMT composites

The composite was converted into continuous fiber using a Randcastle laboratory single crew extruder. The spinning temperatures were set at 140, 180, 190 and 220°C for zone 1, zone 2, zone 3 and die. Screw speed was set at 2 rpm. The as-spun fiber was allowed to cool in air. As-spun fiber with diameter of about 500 μm was obtained. The as-spun fiber was drawn to different draw ratios in a hot glycerol bath set at 85°C.

2.5 Tensile properties measurements

Tensile properties of the drawn fibers were measured at room temperature with an Instron universal tester (Model 5569) using sample gauge length of 10 cm and cross head speed of 5 cm/min. An average of 5 specimens was used for each fiber.

2.6 Scanning electron microscopy (SEM)

To observe the internal morphology, the fiber was embedded in Kraton copolymer (Shell) and the surface was removed at low temperature with a glass knife in a microtome. The exposed surface was etched with permanganic reagent [30] for 2 hours at room temperature. Surface morphology of the etched specimen was observed with a JEOL (JSM-5410LV) scanning electron microscope operating at 20 kV with no specimen tilt.

3. Results and Discussion

3.1 Drawability of the HDPE/OMMT composites

The maximum draw ratios achieved were found to be 25x, 25x, 30x and 35x for 0%, 1%, 3% and 6% OMMT respectively. It is clear that maximum draw ratios of HDPE/OMMT composite fibers are higher than that of the neat HDPE (5000S) and are dependent on the amount of OMMT.

3.2 Tensile properties of HDPE/OMMT composite fibers

Tensile properties of the drawn fibers are shown in Figure 1. It can be seen that modulus exhibits a unique relationship with draw ratio as that observed by Andrew and Ward [1] and Smith and Lemstra [7]. It can be also noticed that moduli of all fibers fall on the same line. Fiber with 6% OMMT displays the highest modulus approaching 40 GPa. Fibers with less OMMT have correspondingly lower moduli due to their lower draw ratios. These results suggest that OMMT loading have very small effect on modulus of the composite fibers provided the fibers were drawn to the same draw ratio. Like the modulus, the tensile strength initially increases linearly with the draw ratio. Tensile strength of all fibers also falls on the same line. At high draw ratio, however, differences in tensile strength between fibers begin to occur and the tensile strength tends to approach an upper limit depending on the amount of OMMT as shown in Figure 1 (b). Fiber with higher amount of OMMT shows higher tensile strength than that with lower amount of OMMT. Fiber with 6% OMMT shows the highest tensile strength up to 1.7 GPa at a draw ratio of 35X.

The fact that all fibers exhibit approximately the same modulus at the same draw ratio regardless OMMT content suggests that OMMT plays virtually no roll in reinforcing the fiber as might be expected from a composite model. However, an increase in maximum draw ratio coupled with higher tensile strength with increasing OMMT content indicates that OMMT plays an important roll in postponement of failure of the fiber. This can be seen in Figure 2 where stress-strain curves of 20X and 25X drawn fibers without and with 6% OMMT are displayed. Fibers with 6% OMMT can extend to a much larger strain than that without OMMT and hence higher tensile strength.

3.3 Longitudinal morphology of the fibers

The increase in failure strain observed prompted us to look at fiber's internal longitudinal morphology. The SEM micrographs are shown in Figure 3. As expected, there is a very clear change in internal morphology in the presence of OMMT. In general, the appearance of defect occurring in drawn fiber, called "Pisa" structures [15-16], can be expected at maximum ratio of polyethylene fibers. This structure is clearly seen in drawn HDPE fibers at the maximum draw ratio of 25X, as shown in Figure 3 (a). Such structure largely disappears from the fibers with OMMT. Instead "sheath-core" structure was observed for fibers with OMMT at their respective maximum draw ratios (Figures 3 (b)-(d)). Sheath is a layer of Pisa structure of HDPE and core consists of dispersed OMMT distributing in the HDPE fibril. Moreover, we have found that the thickness of the sheath decrease with increasing the amount of OMMT. The sheath thickness in HDPE/1% OMMT, HDPE/3% OMMT and HDPE/6% OMMT are around 20, 10 and 5 μm , respectively.

The change in internal morphology shown above would suggest that the role of OMMT is to suppress defect formation in drawn fibers. It is proposed that defect suppression is achieved through OMMT dispersion, which acts as tiny stress concentrators evenly distributed in the composite fiber. These tiny stress concentrators would facilitate flowing of HDPE during drawing and result in higher maximum draw ratios. It is believed that this effect is similar to that observed in PVC/nanocalcium carbonate in which nanoparticles cause a dramatic change in failure mechanism of PVC from brittle to ductile [31]. The disappearance of defect in the drawn fiber also prevents premature failure of the fiber during tensile testing by causing the applied stress to distributed more evenly in the fiber structure.

3.4 Attainable strength

Ohta [32] has suggested the use of attainable strength for comparing fiber produced with different processing techniques. Since the fiber fails in brittle manner, the flaw theory of fracture proposed by Griffith [33] may be applied. According to the theory, tensile strength of a brittle solid is governed by cracks and is given by the following equation.

$$\sigma = mE^{1/2}$$

where σ and E correspond to tensile strength and modulus, and m is a proportional constant which is in reverse proportion to the square-root of crack size. Figure 4 illustrates the Griffith plot for drawn HDPE and HDPE/OMMT fibers. It can be seen that the slope, m , increases with increasing the amount of OMMT. The attainable strength at a theoretical modulus of 250 GPa predicted by the theory increases from 3.0 GPa for HDPE to 3.1, 3.2 and 4.7 GPa for HDPE with 1%, 3% and 6% OMMT, respectively. These results strongly suggest a much reduced crack size in the composite fibers.

4. Summary

High strength polyethylene fiber with a modulus approaching 40 GPa and a strength of 1.7 GPa has been prepared from HDPE/OMMT composite. The increase in mechanical properties over neat HDPE is due to an increase in draw ratio and failure strain provided by the OMMT particles in the composite fiber. A significant increase in drawability was obtained even the composite was of conventional phase-separated type. Work is now underway to investigate the effect of degree of OMMT exfoliation on drawability of the composite fiber and also related mechanism.

Acknowledgement

Financial support of the research grant (RSA4580038) from The Thailand Research Fund is gratefully acknowledged.

References

1. Andrews JM, Ward IM. J Mater Sci 1970;5:411.
2. Capaccio G, Ward IM. Polymer 1975;16:239.
3. Perkins WM, Capiati NJ, Porter RS. Polym Eng Sci 1976;16:200.
4. Kanamoto T, Tsuruta A, Tanaka K, Takeda M, Porter RS. Macromolecules 1988;21:470.
5. Zwijnenburg A, Pennings AJ. Colloid Polym Sci 1975;253:452.
6. Zwijnenburg A, Pennings AJ. J Polym Sci, Polym Lett Ed 1976;14:339.
7. Smith P, Lemstra PJ. J Mater Sci 1980;15:505.
8. Smith P, Lemstra PJ, Pijpers JPL. J Polym Sci, Polym Phys Ed 1982;20:2229.
9. Hallam MA, Pollard G, Ward IM. J Mater Sci Lett 1987;6: 975.

10. Zhurkov SN, Zakrevskiy VA, Korsukov VE, Kuksenko VS. *J Polym Sci, A-2* 1972;10:1509.
11. Kuksenko VS, Ryskin VS, Betekhtin VI, Slutsker AI. *Int J Fract* 1975;11:829.
12. Jarecki L, Meier DJ. *J Polym Sci, Polym Phys Ed* 1979;17:1611.
13. Wu W, Black WB. *Polym Eng Sci* 1979;19:1163.
14. Amornsakchai T, Cansfield DLM, Jawad SA, Pollard G, Ward IM. *J Mater Sci* 1993;28:1689.
15. Amornsakchai T, Olley RH, Bassett DC, Al-Hussein MOM, Unwin AP, Ward IM. *Polymer* 2000;41:8291.
16. Amornsakchai T, Songtipya P. *Polymer* 2002;43:4231.
17. Wang Z, Wang H, Cates ME. *Geophysics* 2001;66:428.
18. Brune DA, Bicerano. *Polymer* 2002;43:369.
19. Luo JJ, Daniel IM. *Compos Sci Technol* 2003;63:1607.
20. Fornes TD, Paul DR. *Polymer* 2003;44:4993.
21. Manevitch OL, Rutledge GC. *J Phys Chem, B* 2004;108:1428.
22. Pavlikova S, Thomann R, Reichert P, Mulhaupt R, Marcincin A, Borsig E. *J Appl Polym Sci* 2003;89:604.
23. Siochi EJ, Working DC, Park C, Lillehei PT, Rouse JH, Topping CC, Bhattacharyya AR, Kumar S. *Composites: Part B* 2004;35:439.
24. Chang J, An YU, Kim SJ, Im S. *Polymer* 2003;44:5655.
25. Chang J, Kim SJ, Joo YL, Im S. *Polymer* 2004;45:919.
26. Chang J, An YU, Chul RS, Giannelis EP. *Polym Bull* 2003;51:69.
27. Zita M, Dirk K, Ralf T, Rolf M, Eberhard B, Anton M. *Polym Adv Technol* 2005;16:362.
28. Zita M, Eberhard B, Jaroslav L, Anton M, Pavol A. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem* 2005; A42:543.
29. Yoon KH, Polk MB, Min BG, Schiraldi DA. *Polym Int.* 2004;53:2072.
30. Olley RH, Bassett DC. *Polymer* 1982;23:1707.
31. Wu D, Wang X, Song Y, Jin RJ. *Appl Polym Sci* 2004;92:2714.
32. Ohta T. *Polym Eng Sci* 1983;23:697.
33. Griffith AA. *Phil Trans Roy Soc* 1920;A221:163.

List of Figure Captions

- Figure 1 Tensile properties of HDPE/OMMT fibers drawn to different draw ratios: (a) modulus at 1% strain and (b) tensile strength. + : HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.
- Figure 2 Stress-strain curves of HDPE ($\bullet$, $\blacktriangle$) compared with HDPE + 6%OMMT ($\circ$, $\triangle$) fibers drawn to draw ratios of 20X ($\blacktriangle$, $\triangle$) and 25X ($\bullet$, $\circ$).
- Figure 3 SEM micrographs of longitudinal morphology of fibers drawn to their respective maximum draw ratios. (a) HDPE at $\lambda=25$, 1000X; (b) HDPE + 1%OMMT at $\lambda=25$, 2000X; (c) HDPE + 3%OMMT at $\lambda=30$, 2000X; (d) HDPE + 6%OMMT at $\lambda=35$, 2000X.
- Figure 4 Relationship between tensile strength and square root of modulus. + : HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT. Extrapolations of the lines to theoretical modulus of 250 GPa (square root = 15.81) yields the predicted attainable strengths (see text).

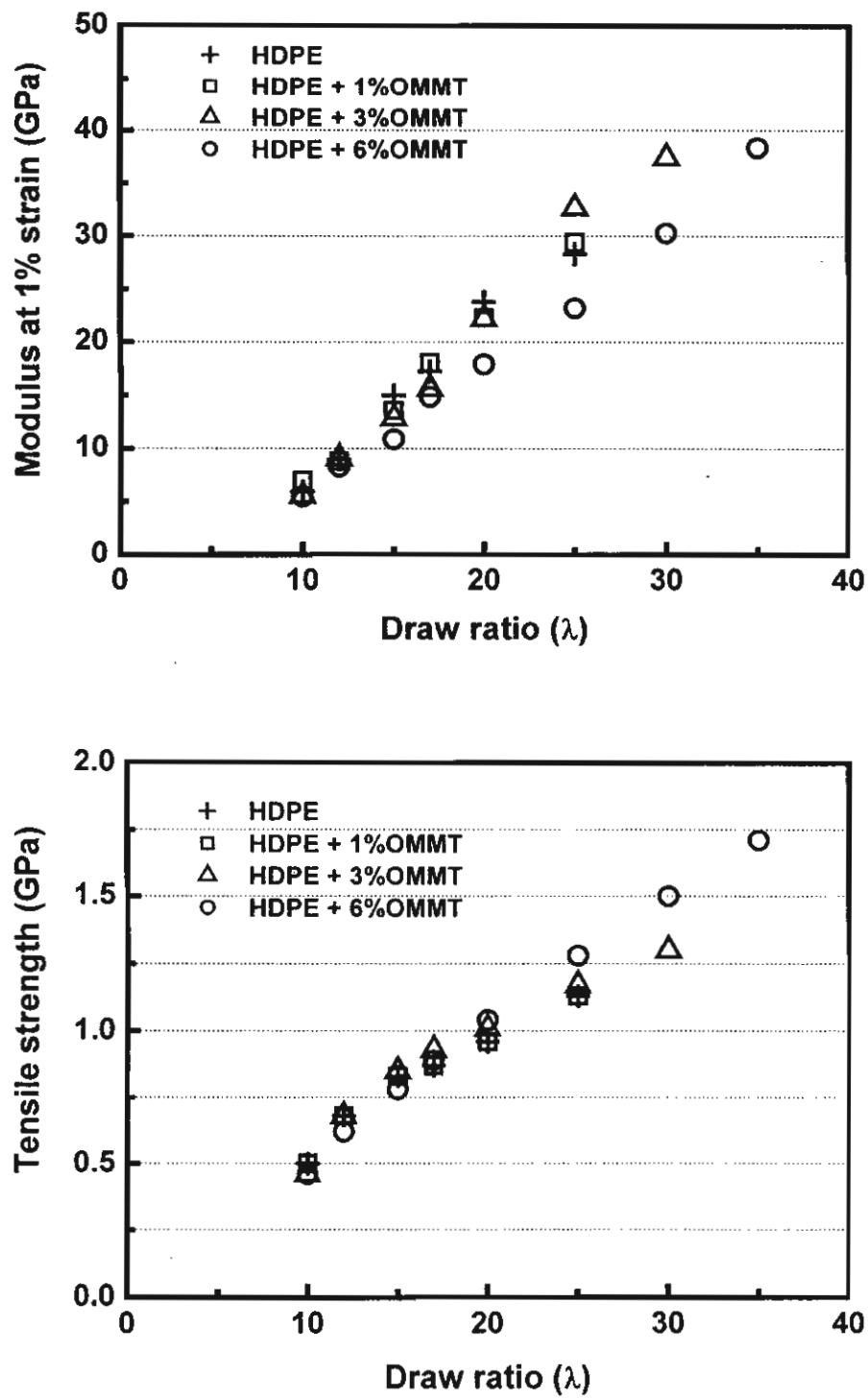


Figure1.

S. Chantrasakul and T. Amornsakchai

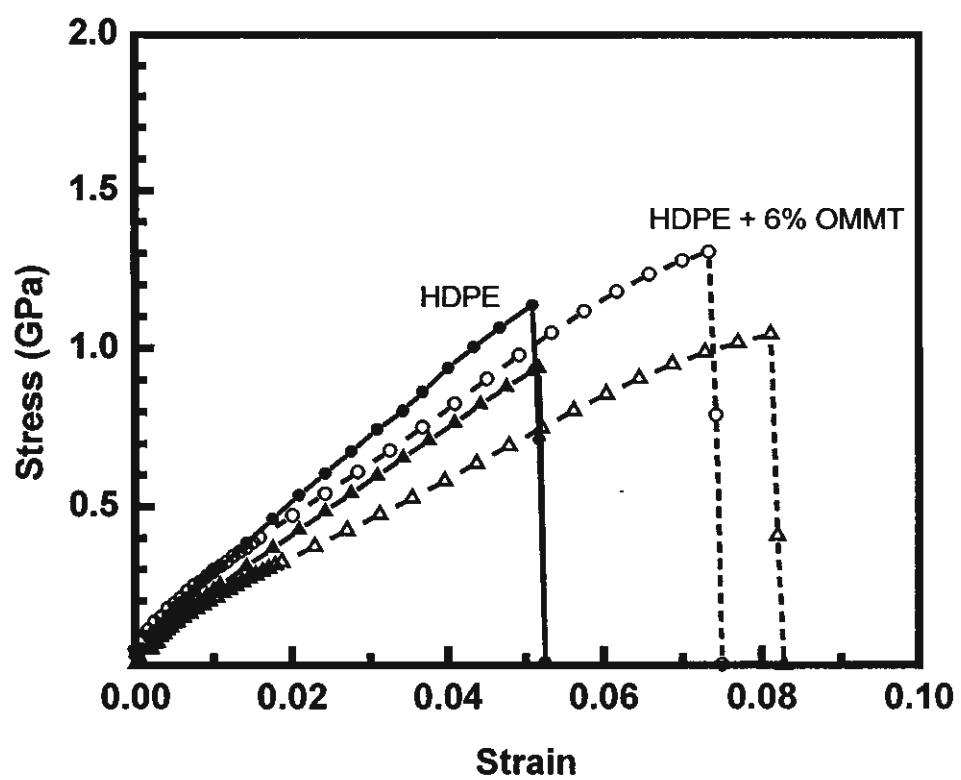


Figure 2.

S. Chantrasakul and T. Amornsakchai

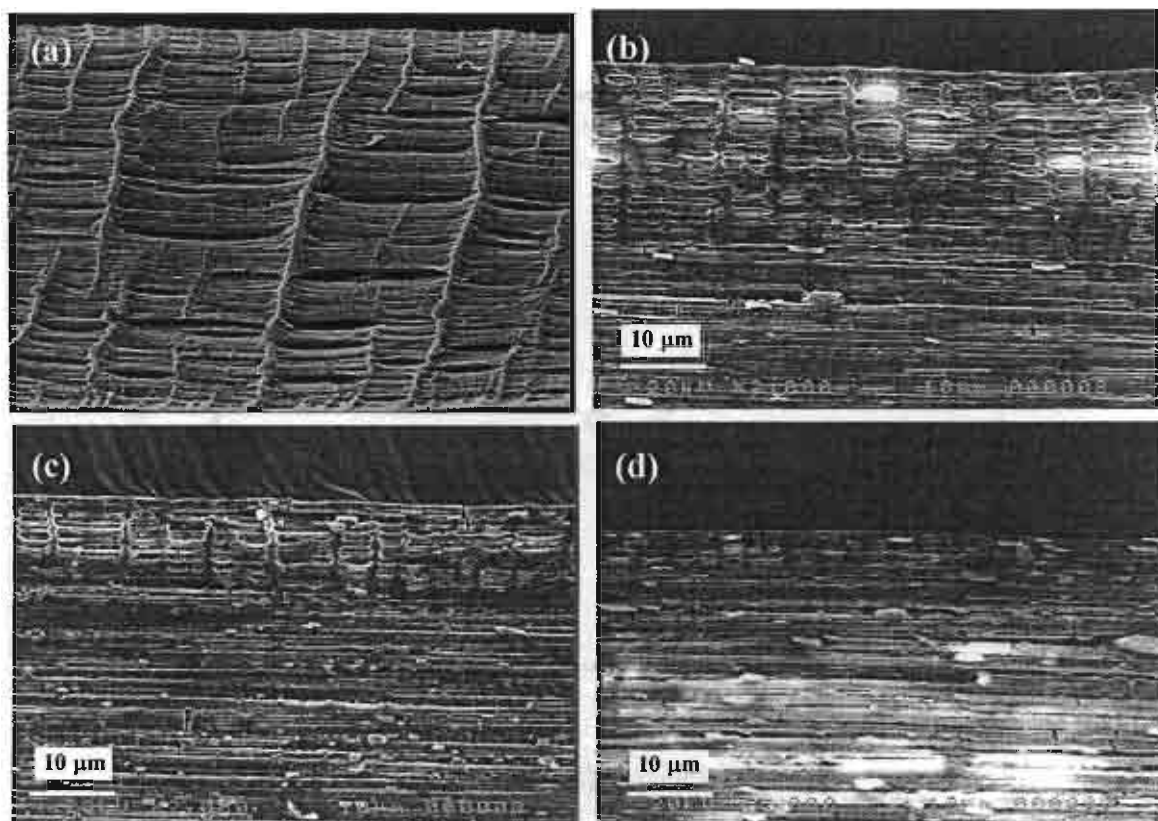


Figure 3.

S. Chantrasakul and T. Amornsakchai

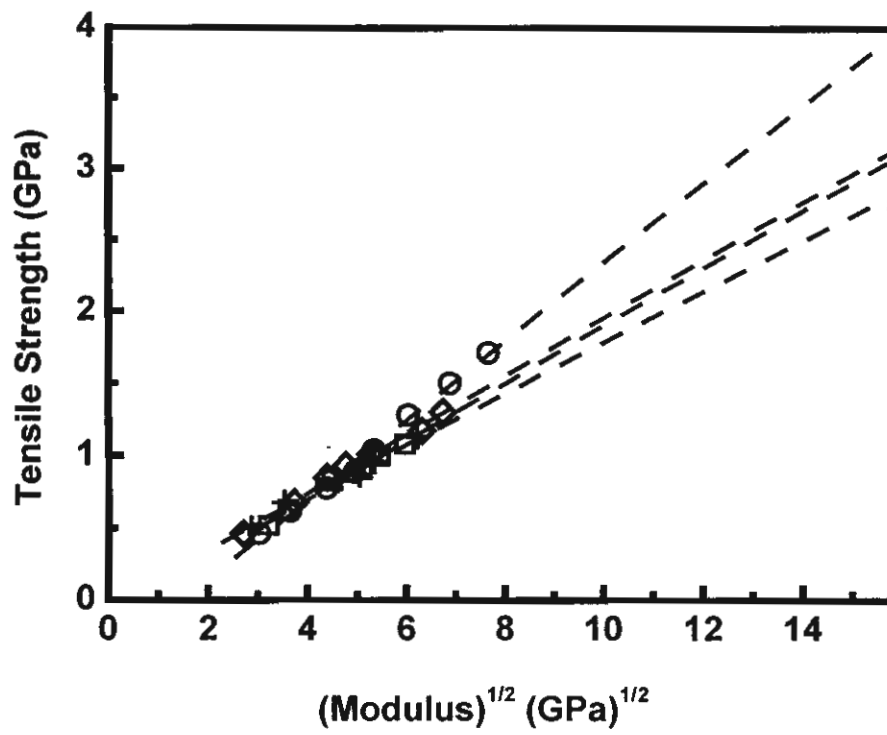


Figure 4

S. Chantrasakul and T. Amornsakchai

Thesis
Entitled

**A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY
COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES
AND MORPHOLOGY**

S. Chantrasakul

Miss Siripan Chantrasakul
Candidate

T. Amornsakchai

Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai
Ph.D. (Polymer Physics)
Major-Advisor

S. Thanawan

Lect. Sombat Thanawan,
Ph.D. (Polymer Materials and
Composites)
Co-Advisor

K. Sirisinha

Assoc. Prof. Kalyanee Sirisinha
Ph.D. (Polymer Technology)
Chair
Master of Science Programme
in Polymer Science and Technology
Faculty of Science

Prof. M. R. Jisnuson Svasti,
Ph.D.
Dean
Faculty of Graduate Studies
Mahidol University

Thesis
Entitled

**A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY
COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES
AND MORPHOLOGY**

was submitted to the Faculty of Graduate Studies, Mahidol University
for the degree of Master of Science (Polymer Science and Technology)

on
July 21, 2006

S. Chantrasakul

Miss Siripan Chantrasakul
Candidate

T. Amornsakchai

Assoc. Prof. Tawechai Amornsakchai
Ph.D. (Polymer Physic)
Chair

S. Thanawan

Lect. Sombat Thanawan,
Ph.D. (Polymer Materials and
Composites)
Member

Ittipol J.M.

Assoc. Prof. Ittipol Jangchud
Ph.D. (Polymer Science)
Member

Prof. M. R. Jisnuson Svasti,
Ph.D.
Dean
Faculty of Graduate Studies
Mahidol University

Prof. Amaret Bhumiratana,
Ph.D.
Dean
Faculty of Science
Mahidol University

A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY**SIRIPAN CHANTRASAKUL 4636551 SCPO/M****M.Sc. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)****THESIS ADVISORS: TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D.,
SOMBAT THANAWAN, Ph.D.****ABSTRACT**

High density polyethylene (HDPE) can be drawn to produce high modulus and high strength fibres. There are two main processes to achieve such products. They are melt-spinning/hot drawing and gel-spinning processes. The former is suitable for melt processable polyethylene while the latter is for ultra high molecular weight polyethylene. The mechanical properties achieved by melt-spinning/hot drawing are restricted by the low molecular weight of polymer employed and also the formation of internal defects during drawing process. The modulus and ultimate strength of melt-spun/hot drawn fibres are still much lower than those of gel-spun fibres. Recently a very promising improvement in mechanical properties of polymer/organoclay, especially organically modified montmorillonite (OMMT), composites in moulded specimen have been reported. This has stimulated investigation of such improvement in composite fibres.

In this study, melt-spun/hot drawn HDPE/OMMT composite fibres have been developed. Attention is paid to the mechanical properties and morphology of the fibres. Composite fibres with various OMMT amounts were firstly prepared by simple direct melt blending. The composites were found to have phase-separated structure or microcomposite. These composites were then melt spun into fibres and subsequently hot drawn to produce highly oriented fibres. It was found that the presence of OMMT allowed the fibres to be drawn to higher maximum draw ratios. Preliminary mechanical properties and morphological results of such fibres were found to depend on the amount of OMMT. A significant improvement in tensile strength was obtained. Tensile strength as high as 1.7 GPa was obtained at 6 php OMMT content for 35X drawn fibre. Investigation of fine internal morphology suggested that the presence of clay platelets could suppress the formation of defects. The absence of defect therefore provided fibres with higher strength.

In order to investigate the effect of composite structure on drawing behaviour of composite fibres and also their mechanical properties, attempts were made to prepare exfoliated HDPE/OMMT composite. Two methods were employed. The first method was by introducing the compatibiliser, PE-g-MA, into the composite. The second was a solution method operated under high pressure and temperature known as solvothermal method. It was found that PE-g-MA can help dispersing clay platelets. X-ray results suggested that exfoliated structure was obtained. However, these composite fibres did not draw to very high draw ratios. Moreover, tensile strength of this composite fibre was much poorer than normal composite fibres. This was attributed to the low mechanical properties of PE-g-MA compatibiliser. For composite prepared by solvothermal method, although no improvement in drawability was achieved, mechanical properties of the fibres were very similar to those of normal composite fibres. It is suggested that the clay platelets may be too small to be effective in suppressing defect formation as in composites prepared by direct melt blending.

KEY WORDS: POLYETHYLENES/ POLYMER ORGANOCLAY COMPOSITES

92 P. ISBN xxx-xx-xxxx-x

**การศึกษาเส้นใยพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง/ออกาโนเคล คอมโพสิต: สมบัติเชิงกลและลักษณะพื้นฐาน
วิทยา (A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY
COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY)**

ศิริพรรณ จันทราสกุล 4636551 SCPO/M

วท.ม. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., สมบัติ ธนวันต์, Ph.D.

บทคัดย่อ

พอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูงสามารถดึงยึดเพื่อผลิตเป็นเส้นใยที่มีโมดูลัสและความแข็งแรงสูงได้ กระบวนการที่ใช้ผลิตเส้นใยสองวิธี วิธีแรกเป็นการเตรียมเส้นใยแบบหลอมเหลวและดึงยืดขณะร้อน (melt-spinning/hot drawing) ซึ่งมักใช้กับพอลิเอธิลีนที่สามารถผลิตเป็นเส้นใยได้ดีโดยการกระบวนการหลอมเหลว และวิธีที่สองคือ เจลสปินนิง (gel spinning) ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมกับพอลิเอธิลีนน้ำหนักโมเลกุลสูง จากการศึกษาพบว่าสมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ได้ผลิตโดยวิธีหลอมเหลวและดึงยืดขณะร้อนถูกจำกัดโดยน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ และค่าพลาสมาที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิต ส่งผลให้ค่าโมดูลัสและความแข็งแรงสูงสุดของเส้นใยดังกล่าวมีค่าต่ำกว่าเส้นใยที่ผลิตโดยกระบวนการเจลสปินนิงอยู่มาก เมื่อไม่นานมานี้ได้มีรายงานพบว่า สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์/ออกาโนเคล คอมโพสิตที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยแม่แบบมีค่าเพิ่มสูงขึ้นมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระบบที่ใช้มอนทอร์มิลโลไนท์ (montmorillonite) ดังนั้นแนวทางนี้จึงเป็นที่สนใจที่จะนำมาศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยคอมโพสิต

สำหรับงานวิจัยนี้ เส้นใยพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง/ออกาโนเคล คอมโพสิต ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยมุ่งศึกษาทางด้านสมบัติเชิงกลและลักษณะพื้นฐานวิทยาของเส้นใย โดยในขั้นแรกเป็นการเตรียมเส้นใยคอมโพสิตที่มีปริมาณ OMMT ต่างกันโดยวิธีการหลอมเหลวโดยตรง (direct melt blending) คอมโพสิตที่ได้พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบการแยกเฟส (phase-separated structure) หรือที่เรียกว่าไมโครคอมโพสิต (microcomposite) จากนั้นจะนำไปเตรียมเป็นเส้นใยโดยกระบวนการหลอมเหลวและดึงยืดขณะร้อนเพื่อให้ได้เส้นใยที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลสูงต่อไป จากผลการศึกษาเบื้องต้นพบว่า OMMT ส่งผลให้เส้นใยคอมโพสิตยืดยาวมากขึ้น นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าสมบัติเชิงกลและลักษณะพื้นฐานวิทยาของเส้นใยคอมโพสิตขึ้นอยู่กับปริมาณของ OMMT ที่ใช้ และความแข็งแรงของเส้นใยเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเส้นใยที่ได้จากระบบที่มีการเติม 6 phr OMMT สามารถดึงยึดได้ถึง 35 เท่า และให้ค่าความแข็งแรงสูงถึง 1.7 GPa จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาภายในชี้ให้เห็นว่าออกาโนเคลสามารถลดการเกิดชั้นของค้ำหนึ่ภายในเส้นใยได้ ส่งผลให้เส้นใยมีความแข็งแรงสูงขึ้น

เพื่อศึกษาอิทธิพลทางโครงสร้างของคอมโพสิตที่มีผลต่อพฤติกรรมการดึงยึดและสมบัติเชิงกลของเส้นใยคอมโพสิต จึงทำให้มีความพยายามที่จะเตรียม exfoliated HDPE/OMMT composite จากสองวิธี วิธีแรกคือ การใช้สารเชื่อมประสานระหว่างเฟส (compatibiliser) PE-g-MA และวิธีที่สองคือโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) ซึ่งเป็นการผสมในรูปของสารละลายโดยใช้ความร้อนและอุณหภูมิสูง จากการศึกษาพบว่า PE-g-MA สามารถช่วยให้ OMMT กระจายตัวได้ดี และจากผล X-ray แสดงให้เห็นว่า exfoliated HDPE/OMMT composite สามารถเตรียมได้จากวิธีนี้ แต่อย่างไรก็ตามเส้นใยคอมโพสิตที่ได้ไม่สามารถดึงยึดได้มากขึ้น อีกทั้งความแข็งแรงของเส้นใยดังกล่าวมีค่าต่ำกว่าเส้นใยที่ได้จากไมโครคอมโพสิต ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากสมบัติเชิงกลที่ค่อนข้างต่ำของสารเชื่อมประสานระหว่างเฟส PE-g-MA สำหรับคอมโพสิตที่เตรียมโดยวิธีโซลโวเทอร์มอล ถึงแม้ว่าความสามารถในการดึงยึดจะไม่เพิ่มขึ้น แต่สมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ได้ค่อนข้างจะเหมือนกับเส้นใยที่ได้จากไมโครคอมโพสิต ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจาก OMMT ที่มีขนาดเล็กเกินไป จึงทำให้ไม่สามารถลดการเกิดชั้นของค้ำหนึ่ได้เช่นเดียวกับคอมโพสิตที่เตรียมจากการหลอมเหลวโดยตรง

สถานการณ์ปัจจุบัน

ท่ามกลางการก่อการร้ายที่กำลังเกิดขึ้นทั่วโลก ไม่ว่าจะเป็นที่นิวยอร์ก ลอนดอน แบกแดด บานห์ หรือแม้กระทั่งสถานการณ์ที่กำลังเกิดขึ้นที่ภาคใต้ ซึ่งเป็นเหตุการณ์ที่โหดร้ายทารุณอย่างไม่เคยปรากฏมาก่อน ดังพระราชดำรัสของสมเด็จพระนางเจ้าฯ พระบรมราชินีนาถ ที่พระราชทานแก่คณะใต้ฉันทามัย ทวีปประเทศ เจ้าเฝ้าฯ ณ ศาลาดุสิตาลัย สวนจิตรลดา กรุงเทพฯ วันที่ 16 พฤศจิกายน 2547

ข้าพเจ้าตามเสด็จพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวมากกว่า 30 ปี ไม่เคยพบเคยเห็นเหตุการณ์ โหดร้ายทารุณเช่นนี้เลย ช่วยกันคิดว่า ควรจะหาอย่างไรบ้าง ที่พยายามที่จะช่วยชีวิตคนไทยประมาณ 300,000 คน ทางภาคใต้ ให้เขามีทางที่จะเข้ามาหาถิ่นและได้มีชีวิตอยู่ ขอให้เขามีสิทธิที่จะมีชีวิตอยู่

การแก้ปัญหานี้ที่แท้จริงอาจจำเป็นต้องทำที่ระดับรากหญ้า และอาจต้องใช้ระยะเวลาที่ยาวนาน อย่างไรก็ตาม ในระหว่างนี้ การบรรเทาความสูญเสียแก่ชีวิตและทรัพย์สินอาจทำได้ด้วยการพัฒนาการป้องกันตัว และเกราะกันกระสุนก็เป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถทำได้เองภายในประเทศ

ลักษณะการใช้เกราะกันกระสุน

เกราะเป็นอุปกรณ์ที่ช่วยป้องกันอันตรายจากกระสุนหรืออาวุธแหลมคมได้ กระทรวงกลาโหม ได้แบ่งระดับกับคุณภาพจากกระสุนไว้ 6 ระดับ ตามมาตรฐานยุโรปกรณี กระทรวงกลาโหม ว่าด้วย แผ่นเกราะกันกระสุน (กมย.กน. 2/2547)

- ระดับ 1 กันกระสุนปืนพก .22 LR และ .380 ACP ได้
- ระดับ 2A กันกระสุนปืนพก 9 มม ลูเกอร์, .40 S&W และระดับ 1 ได้
- ระดับ 2 กันกระสุนปืนพก 9 มม ลูเกอร์, .357 แม็กนัม และระดับ 1 กับ 2A ได้
- ระดับ 3A กันกระสุนปืนพก 9 มม ลูเกอร์ ความเร็วสูง หรือ .44 แม็กนัม และระดับ 1, 2A กับ 2 ได้
- ระดับ 3 กันกระสุนปืนเล็กยาว (Rifle) 7.62 มม นาโต้ และระดับ 1, 2A, 2 กับ 3A ได้
- ระดับ 4 กันกระสุนจรวดเกราะขนาด .30 แอป M2 ของปืนเล็กยาว และระดับ 1, 2A, 2, 3A กับ 3 ได้

นอกจากนี้ การใช้เกราะยังมีลักษณะแบบอยู่กับที่ เช่น แท่น บั้ม กำแพง เป็นต้น หรือการใชงานที่มีการเคลื่อนที่ เช่น บุคคล รถยนต์ เฮลิคอปเตอร์ เป็นต้น การใช้เกราะในลักษณะหลังนี้ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเลือกใช้วัสดุที่มีสมรรถนะสูงแต่น้ำหนักเบา การพัฒนาครั้งนี้จึงมีเป้าหมายเพื่อผลิตต้นแบบเกราะแข็งน้ำหนักเบา ที่ผ่านการทดสอบในระดับ 4 ตาม มาตรฐาน (กมย.กน. 2/2547) โดยคาดว่าจะสามารถส่งเสริมให้เกิดการผลิตเกราะหรือวัสดุที่ใช้ทำเกราะขึ้นในประเทศได้ในอนาคตอันใกล้

วัสดุที่ใช้ทำเกราะ

การเลือกใช้เกราะให้เหมาะสมกับงาน จำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ได้แก่ สมรรถนะดี หรือมีความสามารถในการรับกระสุนที่มีอำนาจทะลุทะลวง น้ำหนักเบา ไม่เป็นภาระต่อการปฏิบัติงานของผู้นั และที่สำคัญคือ ราคาเหมาะสม การพัฒนาความสามารถในการผลิตเกราะขึ้นภายในประเทศ จำเป็นต้องสร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับกาเลือกใช้วัสดุที่เหมาะสม เนื่องจากวัสดุเซรามิกส์ โสหนะ และพอลิเมอร์ ต่างมีข้อดีและข้อด้อยต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง พฤติกรรมการแตกร้าวที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับการกระทบจากกระสุนที่มีความเร็วสูง

โลหะ

(ดร. กฤษดา ประภากร ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)

โลหะที่ได้รับความนิยมที่นำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับกันกระสุนได้แก่ เหล็กกล้า อลูมิเนียมอัลลอย ซึ่งโลหะเหล่านี้เมื่อผ่านการอบชุบทางความร้อนแล้ว จะมีความแข็ง (hardness) และความแข็งแรง (strength) สูงขึ้นมาก ทำให้เกราะสามารถทนทานต่อการเจาะทะลุของหัวกระสุน และในขณะเดียวกัน ก็มีความเหนียว (ductility) และมีความสามารถในการรับแรงกระแทกสูง ทำให้เกราะสามารถ ยึดหยุ่นและทนต่อการกระแทกของหัวกระสุนได้

เหล็กกล้าถือเป็นตัวแทนของโลหะที่ใช้สำหรับกันกระสุนเนื่องจากมีราคาถูก แต่มีข้อเสียคือน้ำหนักมาก ปัจจุบันได้มีการกำหนดมาตรฐานของเหล็กกล้ากันกระสุนโดยเฉพาะ (Ballistic steel grade) เช่น MIL-A-12560 MIL-A-46100 และ MIL-A-46177 โดยมาตรฐานเหล่านี้ เป็นมาตรฐานทางการทหาร และเหล็กกล้าตามมาตรฐานนี้ก็จะนำไปสร้างพานะกันกระสุน หรือป้อมกันกระสุน ตารางที่ 1 และ 2 แสดงตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีและคุณสมบัติทางกลของ เหล็กกล้า MIL-A-12560 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้า MIL-A-12560

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%B
0.32	0.1-0.4	1.2	0.015	0.010	1.0	1.8	0.7	0.005
max	max	max	max	max	max	max	max	max

ตารางที่ 2 ตัวอย่างคุณสมบัติทางกลของเหล็กกล้า MIL-A-12560

Hardness (HB)	Impact (Joules) at -40°C	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
350-430	20 min.	800 min.	900-1350	10 min.

นอกจากนี้ยังพบว่ามีความพยายามที่จะใช้เหล็กกล้าเกรดเชิงพาณิชย์ที่มีราคาไม่สูง และมีความแข็งแรงและความเหนียวปานกลาง นำมาผ่านกระบวนการชุบแข็งผิวแบบ Carburizing เพื่อให้ได้เหล็กที่มีชั้นความแข็งแรงเฉพาะที่ผิวแต่ยังคงสภาพเนื้อเหล็กไว้เช่นเดิม ทำให้ได้เหล็กกล้าที่มีความแข็งแรงสูงเฉพาะที่ผิวเพื่อต้านทานการเจาะของกระสุนและในขณะเดียวกันก็มีความเหนียวเพื่อดูดซับแรงกระแทกจากกระสุน

ในส่วนของอลูมิเนียมอัลลอยนั้น ได้ถูกนำมาใช้เป็นเกราะกันกระสุนเนื่องจากมีน้ำหนักเบาเมื่อเทียบกับเหล็ก แต่จะมีราคาถูกกว่าเหล็ก และความแข็งแรงน้อยกว่าเหล็ก อลูมิเนียมอัลลอยที่นิยมนำมาใช้ในระยะแรกคือ Aluminium-4.5% magnesium alloy เกรด 5083 ภายหลังได้มีการพัฒนา Aluminium-zinc-magnesium alloy เกรด 7017 7018 7020 และ 7039 เพื่อตอบสนองต่อความต้องการอลูมิเนียมอัลลอยที่มีความแข็งแรงสูงขึ้น ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีและคุณสมบัติทางกลของอลูมิเนียมอัลลอย ดังแสดงในตารางที่ 3 และ 4 ตามลำดับ

ตารางที่ 3 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของอลูมิเนียมอัลลอยที่นำมาใช้ทำเกราะกันกระสุน

Alloy grade	%Zn	%Mg	%Cu	%Mn	%Cr	%Zr	%Al
5083	0.05 max.	4.8	0.05 max.	0.7	0.12	0.05 max.	remainder
7017	5	2.5	0.1	0.3	0.17	0.13	remainder
7018	5	1.7	0.1	0.3	0.17	0.13	remainder
7020	4.5	1.2	0.1	0.3	0.17	0.13	remainder
7039	4.3	2.5	0.1	0.2	0.15	0.05 max.	remainder

ตารางที่ 4 ตัวอย่างคุณสมบัติทางกลของอลูมิเนียมอัลลอยที่นำมาใช้ทำเกราะกันกระสุน

Alloy grade	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
5083	290	360	9
7017	425	485	12
7018	380	360	13
7020	360	400	12
7039	400	360	12

Metal



พอลิเมอร์

(รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล)

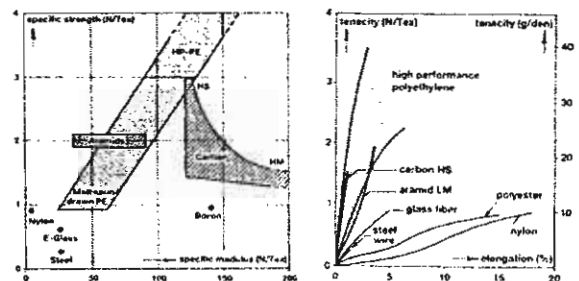
เส้นใย

ในปัจจุบัน เส้นใยพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงสูงได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากต่อการพัฒนาเกราะกันกระสุนแบบต่างๆ จนอาจกล่าวได้ว่าเป็นการปฏิวัติวิธีการทำเกราะกันกระสุน ตัวอย่างของเส้นใยเหล่านี้ คือ เส้นใยอารามิด เช่น เคฟลาร์ หรือ ทวารอน เส้นใยพอลิเอทิลีน เช่น ลเปคตรา หรือ ไคเนมา และเส้นใยโซลอน เส้นใยเหล่านี้ต้องใช้เทคโนโลยีที่สูงในการผลิต จึงทำให้มีราคาสูงมาก การพัฒนาเส้นใยขึ้นมาทดแทนโดยใช้วัสดุภายในประเทศจึงจำเป็นอย่างยิ่ง โดยเฉพาะในสถานการณ์ปัจจุบัน

เส้นใยที่เหมาะสมในการนำมาใช้ในงานเกราะกันกระสุน จะต้องมีความแข็งแรงจำเพาะ (specific strength) และมอดุลัสจำเพาะ (specific modulus) ที่สูง โดยสมบัติเหล่านี้ของเส้นใยต่าง ๆ แสดงดังในภาพที่ 1 ความแข็งแรงจำเพาะ และมอดุลัสจำเพาะของเส้นใยนั้น ขึ้นอยู่กับพฤติกรรมการยืดภายใต้แรงดึงของเส้นใย และเส้นใยที่ดี คือ เส้นใยที่ยืดตัวได้น้อย และต้องใช้แรงมากในการ ยืดเส้นใย ดังภาพที่ 1 (ขวา)

งานวิจัยในส่วนนี้ มุ่งที่จะพัฒนาเส้นใยพอลิเอทิลีนจากวัตถุดิบภายในประเทศ โครงสร้างที่ง่าย และเป็นระเบียบของพอลิเอทิลีน ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถดัดแปลงได้ง่าย และสามารถตั้งให้เป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรง และมอดุลัสสูงมากได้ ซึ่งความแข็งแรง และมอดุลัสของเส้นใยที่ได้นั้น อยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น เกร็ดของพอลิเอทิลีนที่ใช้ และตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตเส้นใย โดยในระยะแรกได้ตั้งเป้าหมายที่จะผลิตเส้นใยให้มีความแข็งแรงอยู่ในระดับประมาณ 1 GPa หรือ 1 N/tex และมอดุลัสประมาณ 25 GPa หรือ 25 N/tex ขึ้นไป และในระยะต่อไปจะทำการพัฒนาเส้นใยให้มีความแข็งแรง และมอดุลัสสูงขึ้นไปอีก

ภาพที่ 1 กราฟความแข็งแรงจำเพาะ (specific strength) และมอดุลัสจำเพาะ (specific modulus) ของเส้นใยชนิดต่าง ๆ (ซ้าย) และ พฤติกรรมการยืดภายใต้แรงดึงของเส้นใยเหล่านั้น (ขวา)

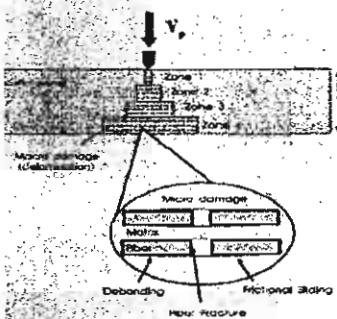


คอมพอสิต

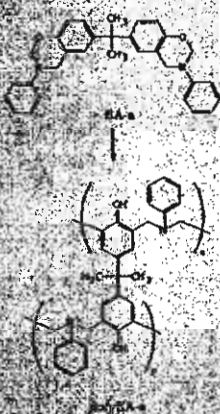
(รศ.ดร. ศราวุธ ริมตลิ่ง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

การออกแบบเกราะน้ำหนักเบาเพื่อให้มีระดับของการป้องกันที่สูงขึ้น (ด.ย. มาตรฐาน NIJ II-A หรือสูงกว่า) จำเป็นต้องออกแบบให้อยู่ในรูปวัสดุประกอบแต่งหรือคอมพอสิต ทั้งนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าการใช้วัสดุสองชนิดรวมกันเพื่อผลิตเป็นวัสดุคอมพอสิตแม้วัสดุเริ่มต้นทั้งคู่อาจไม่สามารถกันกระสุนได้ หรือได้แต่อาจไม่คุ้มกัน หากทำเป็นคอมพอสิตก็จะสามารถเพิ่มระดับการป้องกันที่สูงขึ้นได้เนื่องจาก การทำเป็นวัสดุคอมพอสิตสามารถออกแบบให้มีกลไกการรับแรงและสลายพลังงานที่เพิ่มขึ้นได้มาก ด้วยเหตุนี้จึงเป็นที่มาของรายงานการใช้เส้นใย ในทางปฏิบัติอาจไม่สามารถทนการทะลุผ่านของ กระสุนได้ทันที (เช่นเส้นใย E-glass, S-glass, Nylon, หรือ graphite) แต่สามารถพัฒนาให้ เป็นเส้นใยเหล่านี้ร่วมกับพอลิเมอร์เมทริกที่เหมาะสม ทำให้ได้คอมพอสิตที่สามารถทำหน้าที่เป็นเกราะที่ดีได้ วัสดุคอมพอสิตจึงมีความสำคัญสูงในการออกแบบเพื่อผลิตเกราะน้ำหนักเบาสมรรถนะสูง

อย่างไรก็ดีในปัจจุบัน ความเข้าใจหรือ การพัฒนาเมทริกเพื่อออกแบบให้มีคุณลักษณะที่เหมาะสมกับเส้นใยกันกระสุนยังมีน้อยมาก อันอาจเนื่องจากข้อจำกัดด้านสมบัติเมทริกที่ใช้ส่วนใหญ่ในปัจจุบัน ที่ไม่สามารถดัดแปรให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับเส้นใยที่ใช้ได้ (lack of tailor-made property) ทำให้เกราะกันกระสุนที่ได้อาจไม่ใช่วัสดุคอมพอสิตที่มีสมรรถนะที่สูงเท่าที่ควรจะเป็น ส่งผลทำให้เกราะคอมพอสิตกันกระสุนที่ได้มีความหนา น้ำหนัก รวมถึงต้นทุนการผลิตที่อาจสูงกว่าความเป็นจริง ทั้งนี้จากงานวิจัยที่ผ่านมาไม่นานนี้พบว่าเรซินชนิดใหม่ประเภทเบนซอกซาซินเรซิน (ภาพที่ 3) นอกจาก จะสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย รวดเร็ว และปลอดภัย มีความสมบัติด้านการขึ้นรูป สมบัติทางกล และทางความร้อนที่โดดเด่นเมื่อเทียบกับเรซินส่วนใหญ่ที่ใช้ในทางการค้าในปัจจุบันแล้ว ยังมีพบว่า มีคุณสมบัติสำคัญในการดัดแปรร่วมกับเรซินหรือพอลิเมอร์อื่นๆ ได้อย่างหลากหลายและให้สมบัติการใช้งานที่กว้างขวางรวมทั้งสามารถปรับสมบัติให้เหมาะสมกับสารเติมต่างๆ ได้ดี และมีความเป็นไปได้สูงในการพัฒนาเพื่อเป็นเมทริกที่เหมาะสมกับเส้นใยต่างๆ เพื่อพัฒนาเป็นเกราะกันกระสุนน้ำหนักเบาสมรรถนะสูง



ภาพที่ 2 แนวโน้มการพัฒนาเส้นใยกับแรงกระทำเชิงประ (compressive force) แสดงให้เห็นถึงกลไกการยึดเหนี่ยวและการสลายพลังงานของเส้นใยภายใต้แรงกระทำเชิงประและแรงกระทำ



ภาพที่ 3 โครงสร้างของเรซินเบนซอกซาซินเรซิน (Benzoxazine resin) ที่ใช้ในการพัฒนาเส้นใย

เซรามิกส์

(ดร.กุลจิรา สุจิโรจน์ Ceraparts Group, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)

เซรามิกส์มีจุดเด่นที่เป็นวัสดุเบาและแข็ง จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ ในการเพื่อเพิ่มระดับการป้องกันภัยคุกคามของเกราะกันกระสุน การใช้เซรามิกส์เป็นด้านที่รับกระสุน จะทำให้กระสุนแตกออกเป็นชิ้นเล็ก และกระจายแรงช็อกในวงกว้าง เซรามิกส์ที่ดี ควรจะแตกเป็นเสี่ยงๆ แต่จำกัดพื้นที่อยู่ในบริเวณที่กำหนดได้ และอยู่ในชั้นเซรามิกส์เท่านั้น ส่วนพอลิเอทิลีนคอมพอสิต และ/หรือโลหะด้านหลัง จะทำหน้าที่รับแรงกระแทกที่เหลือ และช่วยป้องกันสะเก็ดของเซรามิกส์และสะเก็ดของกระสุนปืนที่แตกจากการกระแทก

จากการที่ความสามารถในการรับกระสุนได้หลายๆ นัด จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการจำกัดพื้นที่การแตกของแผ่นเซรามิกส์ ขนาดของแผ่นเซรามิกส์ที่ใช้จึงมักได้รับการออกแบบให้เล็กที่สุดเท่าที่จะรับแรงที่แต่ละระดับภัยคุกคามได้ และรูปร่างที่เหมาะสมมักจะเป็นรูปหกเหลี่ยมดังตัวอย่างในภาพที่ 4

ตารางที่ 5 ได้เปรียบสมบัติของแก้วเทียบกับตัวอย่างเซรามิกส์ที่มีสมบัติเด่นดังที่กล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่าแก้วไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเกราะกันกระสุนเนื่องจากมีค่าความแข็งและความแข็งแรงต่ำมาก ในขณะที่ ซิลิคอนคาร์ไบด์และอลูมินาเป็นวัสดุที่น่าสนใจในแง่ของความหนาแน่นและความแข็งแรง โดยหากกล่าวได้ว่า อลูมินาเหมาะกับการใช้งานเกราะทั่วไป ส่วนซิลิคอนคาร์ไบด์เหมาะกับการใช้งานที่ต้องการรับภัยคุกคามที่ระดับสูงขึ้นและจำเป็นต้องมีน้ำหนักที่เบาลง เนื่องจากปัจจัยราคาที่สูงขึ้น

ตารางที่ 5 ลักษณะเฉพาะและราคาเปรียบเทียบของเซรามิกส์ที่เป็นตัวเลือกในการใช้งานกันกระสุน

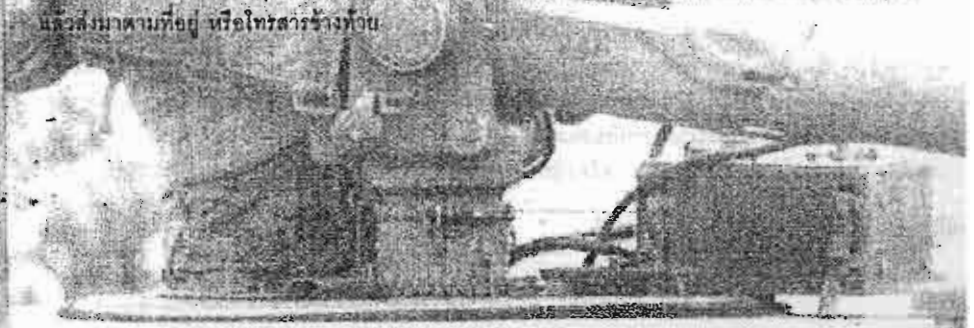
วัสดุ	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความแข็งวิกเกอร์ Hv (kg/mm ²)	ความแข็งแรง σ_t (MPa)	ปัจจัยราคา Price factor
แก้ว	2.5	550	45	1
อลูมินา (Al ₂ O ₃)	3.8	1530	360	10
ซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC)	3.2	2600	400	50

กลุ่มเซราฟรท์ ได้ทำการประมวลและพัฒนาต่อยอด เทคโนโลยีการผลิตเซรามิกส์โดยการอัดแบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซรามิกส์ชนิดอลูมินา ซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่มีความลงตัว ทั้งด้านความต้องการจากการใช้งานที่หลากหลายในอุตสาหกรรมต่างๆ และด้านศักยภาพความสามารถในการผลิตเซรามิกส์ที่มีอยู่ภายในประเทศ ดังที่ได้แสดงรายละเอียดไว้ใน <http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/>

นอกจากนี้ กลุ่มฯ ยังได้ทำการวิจัยพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ทั้งด้านวัสดุ (เช่น ซิลิคอน คาร์ไบด์ ซิลิคอนไนไตรด์ เป็นต้น) ด้านกระบวนการผลิต และการพัฒนาผลิตภัณฑ์ ซึ่ง โครงการพัฒนาเกราะแข็งน้ำหนักเบาจากวัสดุภายในประเทศ* นี้ เป็นอีกโครงการหนึ่ง ที่น่าจะช่วยให้เกิดการใช้ประโยชน์ด้านการผลิตที่สอดคล้องกับศักยภาพและความต้องการในประเทศได้อย่างรวดเร็ว ประหยัด และยั่งยืน

ปัจจุบัน กลุ่มฯ มีความพร้อมที่จะเป็นแหล่งเทคโนโลยีการผลิตผลิตภัณฑ์อลูมินาเซรามิกส์ และได้ให้บริการหลายรูปแบบ ทั้งการให้ความรู้ความเข้าใจเบื้องต้น การผลิตต้นแบบ และการผลิตระดับโรงงานเพื่อทดสอบตลาด ผู้สนใจสามารถสอบถามรายละเอียดเกี่ยวกับกลุ่มเซราฟรท์และบริการทั้งหมดได้โดยการส่ง e-mail มาที่ ceraparts@mtec.or.th หรือ กรอกแบบขอรับบริการ ซึ่งสามารถ download ได้จาก http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/docs/CG_CR_01.pdf แล้วส่งมาตามที่อยู่ หรือโทรสารร่วมด้วย

ภาพที่ 4
คณะกรรมการวิจัยแผ่นอลูมินาหนักเหลี่ยม
การใช้งานในเกราะกันกระสุน



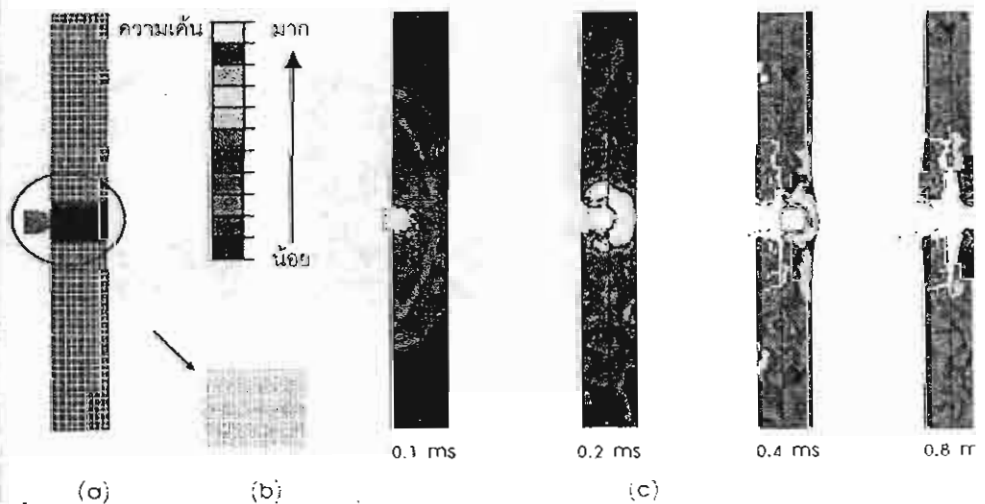
การออกแบบเกราะ

(ดร.บุรุษ รัตนกุล, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และ

ผศ.ดร.กฤษณี มณีรัตน์ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

ในปัจจุบันการวิจัยเพื่อศึกษาและพัฒนาผลิตภัณฑ์โดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยการทำาทดลองจริงควบคู่ไปกับการจำลองแบบเชิงตัวเลข โดยมีพื้นฐานของทฤษฎีทางวิทยาศาสตร์และการจำลองแบบทางคณิตศาสตร์ที่มีอยู่และเป็นที่ยอมรับ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการทำนายลักษณะการทำงานของผลิตภัณฑ์ได้โดยไม่ต้องทำการทดลองจริง ซึ่งจะช่วยลดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายในการทำาทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่การทดลองนั้นกระทำได้ยากและใช้ต้นทุนสูง อีกทั้งสามารถนำไปเป็นแนวทางการออกแบบและพัฒนาผลิตภัณฑ์เพื่อลดกระบวนการลองผิดลองถูกในด้านการศึกษา ปรับเปลี่ยนหรือหาค่าที่เหมาะสมที่สุดของตัวแปรในการออกแบบและผลิต เพื่อที่จะสามารถกำหนดปัจจัยที่สำคัญในการออกแบบและกระบวนการผลิตที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆของผลิตภัณฑ์ที่สนใจได้

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการจำลองแบบเชิงตัวเลขด้วยระเบียบวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ ประกอบกับการทดลองจริงตามมาตรฐานเพื่อเป็นแนวทางในออกแบบเกราะให้มีสมบัติที่ต้องการ คือ มีสมรรถนะดี น้ำหนักเบา และราคาเหมาะสม โดยจะเลือกหาแบบจำลองและลักษณะการเสียหายที่เหมาะสมกับประเภทของวัสดุต่างๆ มาใช้ แล้วเปรียบเทียบความแม่นยำของการจำลองแบบกับผลการทดลองเชิงจริงแบบเชิงคุณภาพ โดยจะทำการจำลองภายใต้สภาวะแบบสถิตหรือกึ่งสถิตก่อน ต่อจากนั้นจึงจะขยายผลไปสู่สภาวะแบบพลวัต ซึ่งจะนำไปสู่การคำนวณในสภาวะชีพะสำหรับการจำลองความเสียหายของเกราะจากการปะทะของกระสุนที่มีความเร็วสูง



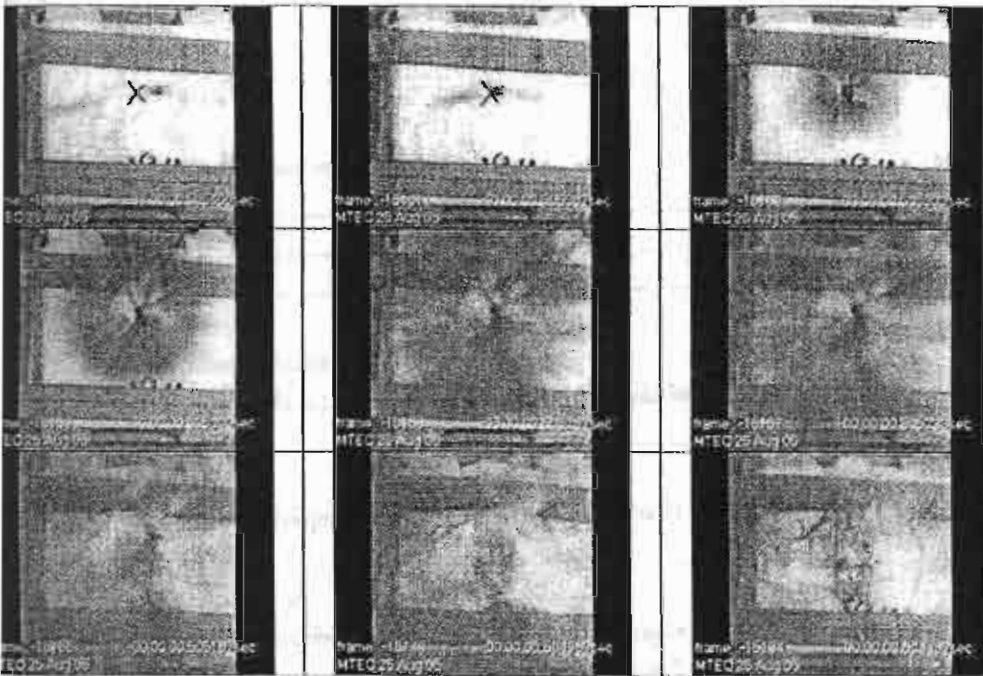
ภาพที่ 5 ตัวอย่างผลการจำลองเบื้องต้นของการยิงลูกกระสุนด้วยความเร็วสูง

ตัวอย่างผลการจำลองเบื้องต้นของการยิงลูกกระสุนด้วยความเร็วสูง เข้าปะทะเกราะซึ่งประกอบด้วยแผ่นเซรามิกส์ (ด้านซ้าย) บนแผ่นโลหะที่มีความแข็งแรงสูง (ด้านขวา) โดยภาพที่ 5a แสดงให้เห็นถึงขนาดของการแบ่งย่อยโดเมน (mesh) ที่มีการออกแบบให้ละเอียดเพียงพอเพื่อผลการคำนวณที่ถูกต้อง โดยเฉพาะในบริเวณที่จะมีการกระแทกของกระสุน (ภาพที่ 5b) ภาพที่ 5c เป็นการแสดงให้เห็นความเค้น (stress) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการปะทะของกระสุน โดยจะเห็นได้ว่าแผ่นเซรามิกส์มีการแตก กระจัดตัวและเริ่มหลุดเป็นชิ้นๆ เมื่อเวลาผ่านไป ส่วนแผ่นโลหะมีการยุบตัวเนื่องจากแรงกระแทกของกระสุน จนกระทั่งความเค้นเฉือนมีค่ามากพอ (บริเวณที่มีความเค้นสีแดง) ที่จะเฉือนชิ้นส่วนโลหะให้หลุดออกมาพร้อมกับกระสุน ถึงแม้ว่าผลการจำลองเบื้องต้นนี้ยังมีข้อจำกัดจากสมมุติฐานทางการคำนวณอยู่บ้าง เช่น การยึดตัวกันของวัสดุทั้ง 2 ประเภท คุณสมบัติเชิงกลของวัสดุที่อัตราความเครียดสูง (high strain rate) หลักเกณฑ์การนิรูปร่างของวัสดุ แต่ผลที่ได้สามารถนำไปช่วยในการออกแบบเพื่อผลิตชิ้นงานในการทดสอบยิงจริง และเป็นแนวทางในการพัฒนาแบบจำลองที่แม่นยำมากขึ้น

ผลการทดสอบเบื้องต้น

ผลการทดสอบอิงจากภาพถ่ายความเร็วสูง (ด้วยความร่วมมือกับสถาบันหมวกนิรภัย มหาวิทยาลัยศิลปากร) ทำให้สามารถบันทึกภาพการเคลื่อนที่ของกระสุนและผลของแรงปะทะกับชิ้นงานได้โดยละเอียด ดังแสดงในภาพที่ 6 ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะได้รับการวิเคราะห์เพื่อทำแบบจำลองการยิงต่อไป

การทดสอบครั้งนี้ได้แสดงให้เห็นว่า การจัดเรียงวัสดุให้เหมาะสมกับระดับแรงกระแทกของกระสุนแต่ละระดับ จะช่วยให้สามารถออกแบบเกราะแข็งน้ำหนักเบาที่เหมาะสมกับการใช้งานได้ ซึ่งเห็นได้ว่า คอมโพสิตที่เหมาะสมสำหรับการยิงระดับ 3A(9mm), SS109, และ 3(7.62) ควรมีน้ำหนักต่อพื้นที่ไม่น้อยกว่า 3.5, 4.0, และ 7.5 (g/cm²) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ดี คณะผู้วิจัยยังต้องการทดลองเพิ่มเติม เพื่อปรับปรุงสมรรถนะของเกราะแข็งให้สามารถรับแรงได้ในระดับ 3 ขึ้นไป โดยคำนึงถึงน้ำหนัก ราคา และความสามารถในการผลิตได้เองภายในประเทศเป็นหลัก



ภาพที่ 6

ตัวอย่างภาพนิ่งแสดงผลจากการยิงเกราะประกอบจากอลูมิเนียมและโลหะที่ระดับ 3 ด้วยกระสุนเจาะเกราะขนาด 7.62 ซึ่งผลการยิงปรากฏว่าเกราะไม่ทะลุ



กิจกรรมประเภท

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ศาสตราจารย์นายแพทย์วีระ กลานติกุล สถาบันหมวกนิรภัย มหาวิทยาลัยศิลปากร และ น.ท.บุญศิลป์ กุลศิริพฤกษ์ ร.น. ฝ่ายทดสอบทางซีปนวิธียุทธศาสตร์การอุตสาหกรรมป้องกันประเทศ และพลังงานทหาร ที่ได้ให้ความร่วมมือทางเทคนิค ในการทดสอบทางซีปนวิธียุทธศาสตร์การอุตสาหกรรมป้องกันประเทศเป็นอย่างดี และขอขอบคุณ พลตรี ดร. วีระ พลวัฒน์ ที่ได้ให้คำแนะนำและเป็นพี่ปรึกษาให้แก่คณะผู้วิจัย

ข้อมูลจากผู้มีส่วนเกี่ยวข้อง

เพื่อให้การพัฒนากระถางครั้งนี้บรรลุวัตถุประสงค์ในการผลิตกระถางที่เหมาะสมกับศักยภาพและการใช้งานภายในประเทศอย่างแท้จริง ข้อมูลจากภาคส่วนต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นภาครัฐ ภาคเอกชน ภาคประชาชน กลุ่มผู้ผลิตวัสดุ ผู้ประกอบการ ผู้ใช้งาน และผู้มีส่วนเกี่ยวข้อง จะเป็นประโยชน์ต่อคณะผู้วิจัยเป็นอย่างยิ่ง

ท่านที่มีข้อมูล หรือ ข้อเสนอแนะ กรุณากรอกแบบสอบถามแล้วส่งมาได้ที่งานที่อยู่ด้านล่างนี้
ภายในวันที่ 30 มิถุนายน 2549

ดร.กุลจิรา ลุจิโรจน์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถ.พหลโยธิน
ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120 โทรศัพท์ 0-2564-6447 E-mail kuljiras@mtec.or.th

การพัฒนากระถางกันกระสุนจากวัสดุภายในประเทศ

พบบทความเกี่ยวกับการพัฒนากระถางเป็นบ้านเก็บยาจากวัสดุภายในประเทศ

1. ข้อมูลเบื้องต้นของผู้ตอบแบบสอบถาม

ชื่อ _____
ที่อยู่ _____
โทรศัพท์ _____ โทรศัพท์ _____ e-mail _____

2. ข้าพเจ้ามีส่วนเกี่ยวข้องกับกระถางกันกระสุนคือ

☐ หน่วยงานการ (ต่อข้อ 3.) ☐ ผู้ใช้งาน (ต่อข้อ 3.) ☐ ผู้ผลิตวัสดุ (ต่อข้อ 4.) ☐ ผู้ประกอบกระถาง (ต่อข้อ 5)
อื่นๆ (โปรดระบุ) _____

3. โปรดเรียงลำดับความสำคัญระดับภัยคุกคาม* ของกระถางที่ต้องการ (1 หมายถึงต้องการมากที่สุด)

_____ 1 _____ 2A _____ 2
_____ 3A _____ 3 _____ 4

ปริมาณความต้องการใช้ต่อปี _____ คิดเป็นมูลค่า _____ บาท

โปรดเรียงลำดับความสำคัญคุณลักษณะของกระถางที่ต้องการ (1 หมายถึงต้องการมากที่สุด)

_____ น้ำหนักเบา _____ ความสบายเมื่อสวมใส่ _____ ราคา
_____ ป้องกันกระสุนได้หลายนัด _____ ถอด-ประกอบได้
_____ ทนความชื้น _____ อื่น ๆ (+โปรดระบุ) _____

4. วัสดุที่ บริษัท/หน่วยงาน ของข้าพเจ้าผลิตอยู่ คือ _____ กำลังการผลิตต่อปี _____ คิดเป็นมูลค่า _____ บาท

5. ผลิตภัณฑ์ที่ บริษัท/หน่วยงาน ของข้าพเจ้าผลิตอยู่คือ

☐ กระถางบุคคล ☐ รถหุ้มกระถาง ☐ อื่นๆ (โปรดระบุ) _____

กำลังการผลิตต่อปี _____ คิดเป็นมูลค่า _____ บาท

วัสดุที่ บริษัท/หน่วยงาน ของข้าพเจ้าต้องนำเข้าจากต่างประเทศ คือ _____

ปริมาณความต้องการใช้ต่อปี _____ คิดเป็นมูลค่า _____ บาท

6. ข้อเสนอแนะ _____

☐ ยินดีให้เผยแพร่ข้อมูล _____ ยินดีให้เผยแพร่ข้อมูลในภาพรวมเท่านั้น ☐ กรุณาเก็บข้อมูลเป็นความลับ